

---

# Heterogen katalysierte Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure

---

## **Heterogeneously catalysed hydrogenation of carbon dioxide to formic acid**

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Christoph Ehnes aus Obertshausen

Tag der Einreichung: 1. Juni 2016, Tag der Prüfung: 18. Juli 2016

Darmstadt 2016 – D 17

1. Gutachten: Prof. Dr. Peter Claus

2. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Fachbereich Chemie  
Ernst-Berl-Institut für Technische und  
Makromolekulare Chemie  
Technische Chemie II

Heterogen katalysierte Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure  
Heterogeneously catalysed hydrogenation of carbon dioxide to formic acid

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Christoph Ehnes aus Obertshausen

1. Gutachten: Prof. Dr. Peter Claus
2. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel

Tag der Einreichung: 1. Juni 2016

Tag der Prüfung: 18. Juli 2016

Darmstadt 2016 — D 17

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,  
E-Publishing-Service der TU Darmstadt

URL: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/5634>

Die Veröffentlichung ist urheberrechtlich geschützt.

---

Das Leben wird vorwärts gelebt, aber rückwärts verstanden.

*Søren Kierkegaard* (1813–1855)

---



---

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt:

## Publikationen

C. Ehnes, M. Lucas, P. Claus:

*In-situ Reaktionsverfolgung mittels ATR-IR-Spektroskopie bei der CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Ameisensäure.*  
Chemie Ingenieur Technik, eingereicht.

C. Ehnes, M. Lucas, P. Claus:

*Einflüsse verschiedener Lösungsmittel und Amine auf die CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Ameisensäure.*  
Chemie Ingenieur Technik, eingereicht.

## Vorträge

C. Wilke, M. Lucas, P. Claus:

*Parameters affecting the heterogeneously catalysed hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formic acid.*  
47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 2014, Weimar, Vortrag im Workshop *Selective Hydrogenation*.

C. Wilke, M. Lucas, P. Claus:

*Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Formic Acid using Ruthenium based Heterogeneous Catalysts*  
23. North American Catalysis Society Meeting, 2013, Louisville (KY, USA), Vortrag *O-Tu-Jon-17*.

## Posterpräsentationen

C. Wilke, M. Lucas, P. Claus:

*Parameters affecting the heterogeneously catalysed hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formic acid.*  
47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 2014, Weimar, Poster *B 13.12*.

C. Wilke, M. Lucas, P. Claus:

*In-situ monitoring of CO<sub>2</sub> hydrogenation by ATR IR*  
46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 2013, Weimar, Poster *B 13.09*.

C. Wilke, M. Lucas, P. Claus:

*heterogen katalysierte Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Ameisensäure*  
45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 2012, Weimar, Poster *P 14.09*.

---

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Peter Claus in der Zeit vom 15. April 2011 bis zum 15. April 2014 im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt angefertigt.

---

## Dank

---

Bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. Peter Claus, für die Möglichkeit meine Promotion unter seiner Leitung durchführen zu können. Danke für die Möglichkeiten und Freiheiten, die ich bei der Ausgestaltung hatte.

Besonderer Dank gilt auch Martin Lucas, der mir immer wieder bei jeglichen technischen und sonstigen Problemen mit Rat und Tat zur Seite stand.

Hendrik Spod, Ingo Gerhold, Steffen Meyer, Christoph Schultheis, Marc Jäger und Naciye Keklik möchte ich für Ihr Engagement als Diplomanden, Bachelorstudenten oder Vertiefer und den damit verbundenen Anteilen an dieser Arbeit danken. Varya Karapetian gebührt mein Dank für die hilfreiche Unterstützung bei der Katalysatorsynthese. Für die Charakterisierung der Katalysatoren möchte ich Anja Simmola (Likat, ICP-OES) danken.

Meinen Freunden, meiner Familie und insbesondere meiner Frau Roswitha danke ich für die fortwährende und geduldige Unterstützung. Ohne Sie wäre dies nicht möglich gewesen.

Roswitha, ich Danke Dir für die moralische Unterstützung, die immerwährenden Hilfen sowie Rat und Tat in allen Lebenslagen. Danke dass Du diese belastende Zeit so stoisch ertragen hast!

---

# Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Stand der Wissenschaft und Technik</b>                      | <b>4</b>  |
| 2.1      | Synthese und Verwendung von Ameisensäure . . . . .             | 4         |
| 2.1.1    | Herstellung und Verwendung . . . . .                           | 4         |
| 2.1.2    | Herstellung aus Kohlendioxid . . . . .                         | 5         |
| 2.1.2.1  | Thermodynamik . . . . .  | 5         |
| 2.1.2.2  | Aufarbeitung der Produkte . . . . .                            | 7         |
| 2.2      | Einbindung von Kohlendioxid in bestehende Prozesse . . . . .   | 9         |
| 2.2.1    | Gewinnung von reinem Kohlendioxid . . . . .                    | 9         |
| 2.2.2    | Kohlendioxid als alternativer C1-Baustein . . . . .            | 10        |
| 2.2.3    | Hydrierung zu Ameisensäure . . . . .                           | 12        |
| 2.2.3.1  | Homogene Katalyse . . . . .                                    | 12        |
| 2.2.3.2  | Heterogene Katalyse . . . . .                                  | 15        |
| 2.2.3.3  | Weitere Methoden . . . . .                                     | 21        |
| 2.2.3.4  | Vergleich der beschriebenen Methoden . . . . .                 | 22        |
| 2.2.4    | Weitere Hydrierungsprozesse . . . . .                          | 22        |
| 2.3      | Ameisensäure als Energiespeicher . . . . .                     | 24        |
| <b>3</b> | <b>Aufgabenstellung</b>  | <b>26</b> |
| <b>4</b> | <b>Material und Methoden</b>                                   | <b>27</b> |
| 4.1      | Verwendete Chemikalien . . . . .                               | 27        |
| 4.2      | Katalysatoren . . . . .  | 27        |
| 4.2.1    | Präparation . . . . .  | 27        |
| 4.2.2    | Charakterisierung . . . . .                                    | 28        |
| 4.2.2.1  | Messung der Metallbeladung . . . . .                           | 28        |
| 4.2.2.2  | Chemisorption . . . . .  | 28        |
| 4.2.3    | Verwendete Katalysatoren . . . . .                             | 30        |
| 4.3      | Analytik . . . . .   | 30        |
| 4.3.1    | Gaschromatographie . . . . .                                   | 30        |
| 4.3.2    | Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie . . . . . | 32        |
| 4.3.3    | Infrarotspektroskopie . . . . .                                | 33        |
| 4.4      | Hydrierversuche . . . . .                                      | 34        |
| 4.4.1    | Allgemein . . . . .  | 34        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 4.4.2    | Aufbau . . . . .   | 34        |
| 4.4.3    | Vorversuche . . . . .  | 36        |
| 4.4.3.1  | Dichtheit des Rührautoklaven . . . . .                                 | 36        |
| 4.4.3.2  | Eduktverhältnisse . . . . .  | 37        |
| 4.4.3.3  | Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten . . . . .                            | 37        |
| 4.4.3.4  | Kalibrationen . . . . .  | 39        |
| 4.4.4    | Durchführung . . . . .   | 40        |
| 4.4.4.1  | Hydrierversuche im Multibatch . . . . .                                | 40        |
| 4.4.4.2  | Hydrierversuche in den 300 ml Rührautoklaven . . . . .                 | 41        |
| <b>5</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion</b>                                       | <b>42</b> |
| 5.1      | Analytik . . . . .   | 42        |
| 5.1.1    | Allgemein . . . . .  | 42        |
| 5.1.2    | Gaschromatographie . . . . .   | 42        |
| 5.1.3    | GC-MS . . . . .  | 44        |
| 5.1.4    | ATR-IR . . . . .   | 45        |
| 5.2      | Katalysatorevaluierung . . . . .                                       | 46        |
| 5.2.1    | Aktivmetalle . . . . .   | 46        |
| 5.2.2    | Trägermaterialien . . . . .  | 46        |
| 5.2.2.1  | Methanolbildung an Ru/TiO <sub>2</sub> . . . . .                       | 51        |
| 5.2.3    | Struktursensitivität . . . . .   | 51        |
| 5.2.4    | Präparationsmethode . . . . .  | 52        |
| 5.2.5    | Reproduzierbarkeit . . . . .   | 54        |
| 5.2.6    | Katalysatorstabilität . . . . .  | 54        |
| 5.3      | Einfluss von verschiedenen Prozessparametern . . . . .                 | 55        |
| 5.3.1    | Druck . . . . .  | 55        |
| 5.3.2    | Eduktverhältnis . . . . .  | 56        |
| 5.3.3    | Temperatur . . . . .   | 57        |
| 5.4      | Einfluss des Reaktionsmediums auf die Kohlendioxidhydrierung . . . . . | 59        |
| 5.4.1    | Beschreibung der Addukte . . . . .                                     | 59        |
| 5.4.2    | Art des Lösungsmittels . . . . .                                       | 59        |
| 5.4.3    | Art des Amins . . . . .  | 63        |
| 5.4.4    | Konzentration an Triethylamin . . . . .                                | 64        |
| <b>6</b> | <b>Zusammenfassung</b>   | <b>67</b> |
| <b>7</b> | <b>Literaturverzeichnis</b>  | <b>69</b> |
| <b>A</b> | <b>Appendix</b>  | <b>92</b> |
| A.1      | Verwendete Chemikalien . . . . .                                       | 92        |
| A.2      | Parameter der gaschromatographischen Methoden . . . . .                | 94        |
| A.3      | Daten zum Belastungstest der Gaschromatographie . . . . .              | 95        |
| A.4      | Übersicht über die verwendeten externen Standards . . . . .            | 97        |
| A.5      | Kalibration der Gaschromatographie . . . . .                           | 97        |
| A.6      | Methodenparameter der GC-MS . . . . .                                  | 102       |
| A.7      | Bandenzuweisung der Komponenten in der ATR-IR . . . . .                | 103       |



---

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| A.8      | Kalibration der Kohlendioxidmenge für den Multibatch . . . . .      | 105        |
| A.9      | Kalibration des Kohlendioxidflussmessers . . . . .                  | 105        |
| A.10     | $p(n, T)$ für die Variation der Reaktionstemperatur . . . . .       | 106        |
| A.11     | Ethylformiat im Addukt . . . . .                                    | 107        |
| A.12     | Lösungsmittel . . . . .   | 107        |
| A.13     | Amine . . . . .   | 109        |
| A.14     | Einfluss der Temperatur auf die Wasserbildung . . . . .             | 109        |
| <b>B</b> | <b>Versuchsdaten</b>  | <b>110</b> |
| B.1      | Übersicht über alle Versuche im Rührautoklav . . . . .              | 110        |
| B.2      | Übersicht über alle Versuche im Rührautoklav mit ATR-IR-Sonde . . . | 117        |
| B.3      | Übersicht über die verwendeten Katalysatoren . . . . .              | 118        |
| B.4      | Übersicht über die Versuche im Multibatch . . . . .                 | 121        |
| <b>C</b> | <b>Rohdaten der Versuche</b>  | <b>122</b> |
| C.1      | Rohdaten der Versuche im Rührautoklav . . . . .                     | 122        |
| C.2      | Rohdaten der Versuche im Rührautoklav mit ATR-IR-Sonde . . . . .    | 178        |

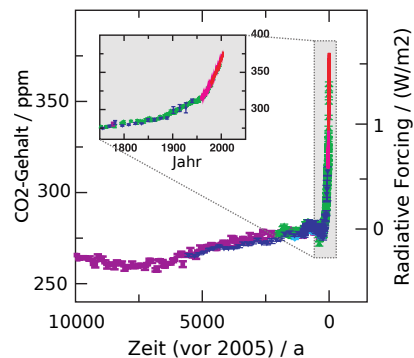


---

# Kapitel 1

## Einleitung

Seit der Industrialisierung steigt der Ausstoß von Treibhausgasen, darunter auch Kohlendioxid, stetig an. Der Kohlendioxidanteil in der Luft stieg in den letzten 200 Jahren exponentiell von einem Wert von  $\sim 280$  ppm auf den momentanen von  $\sim 400$  ppm an [1] (siehe Abbildung 1.1). Der jährliche anthropogene Ausstoß an Kohlendioxid



**Abbildung 1.1:** Verlauf des Kohlendioxidgehalts der Atmosphäre im Verlauf der Zeit. Deutlich ist der rapide Anstieg ab 1950 zu erkennen [1].

beträgt zur Zeit  $\sim 30 \frac{\text{Gt CO}_2}{\text{a}}$ , wobei der Hauptanteil aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen resultiert. Dies hat u. a. seit 1900 eine Erhöhung der Oberflächentemperatur in Europa um  $> 1^\circ \text{C}$  zur Folge [2].

Um dem Treibhauseffekt zumindest z. T. entgegenzuwirken, muss die Menge an freigesetztem Kohlendioxid verringert werden, was entweder durch Speicherung oder direkte Integration in andere (chemische) Prozesse erreicht werden kann. Bei der Speicherung können generell drei verschiedene Möglichkeiten unterschieden werden:

- Speicherung in geologischen Formationen,
- Speicherung am Meeresboden und
- in Form von anorganischen Carbonaten.

Der auffälligste Vorteil der Nutzung geologischer Formationen ist die tertiäre Förderung von Öl und Gas. Trotz vergleichbarer natürlicher Lagerstätten ist die Beständigkeit der so modifizierten Gesteinsschichten umstritten. Eine Lagerung am Grund des

---

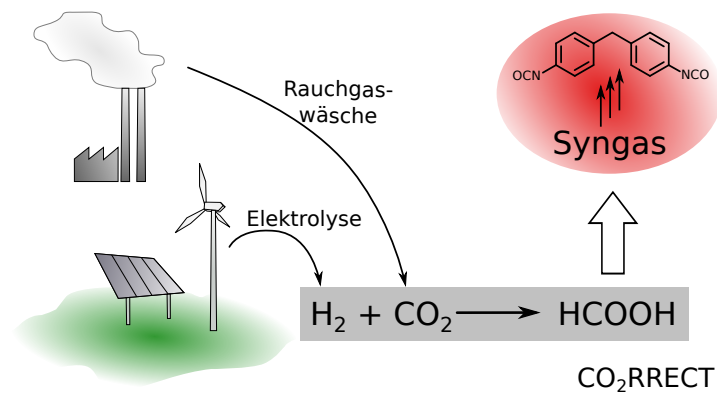
Meeresbodens muss aufgrund der unklaren langfristigen Stabilität der Wasserschichten [3, 4] und den Effekten auf das lokale Ökosystem ( $pH$ -Wert) kritisch hinterfragt werden [5]. Weiterhin erfolgt bei einer stattfindenden Lösung im Meerwasser dennoch der langfristige Austausch mit der Atmosphäre. Die Kosten für die Sequestrierung als anorganisches Carbonat werden zwar um ein mehrfaches höher als diese in geologischen Formationen beziffert, allerdings schließt diese Rechnung den Preis von frischem anorganischem Material ein. Bei Nutzung von (eigentlich unerwünschten) anorganischen Koppel- oder Abfallprodukten<sup>1</sup> könnte dieser Preis jedoch gesenkt werden.

Es gibt zwar bereits einige Prozesse, wie die Harnstoff- oder Methanolsynthese, die Kohlendioxid als Edukt einsetzen, es ist jedoch noch ein großes Wachstumspotential vorhanden. So werden momentan nicht zuletzt die Synthese von Ameisensäure sondern auch alternative Routen zu diversen Grund- und Feinchemikalien akademisch erforscht, darunter *reverse*-Water-Gas-shift Reaktion (Umwandlung von Kohlendioxid in Kohlenmonoxid), Power-to-Gas (Hydrierung von Kohlendioxid zu Methan), Fischer-Tropsch (Hydrierung von Kohlendioxid zu Alkanen und Alkoholen) sowie auch bei der Polycarbonatsynthese. Das primäre Wachstumspotential geht von Wertstoffen für die Energie- und Transportwirtschaft, wie Methanol und Fischer-Tropsch-Produkten aus.

Ein weiteres großes Potential bietet die Erzeugung von klimaneutral erzeugtem Synthesegas aus Kohlendioxid und regenerativ erzeugtem Wasserstoff. Dies ist einer der Kernpunkte des Verbundprojekts CO<sub>2</sub>RRECT (*CO<sub>2</sub>-Reaction using Regenerative Energies and Catalytic Technologies*; siehe Abbildung 1.2). Das Projekt vereint, von der Wasserstoff- und Kohlendioxidherzeugung über mehrere Umsetzungsmethoden des Kohlendioxids die Anbindung all dieser Schritte an eine grünere Synthese von Polyurethanmonomeren [6]. Ebenso umfasst das Projekt die energetische sowie eine auf nachhaltigen Gesichtspunkten basierende Betrachtung der Prozessmöglichkeiten. Entscheidend ist dabei die Wasserstoffherzeugung mittels Wasserelektrolyse durch Überschussstrom aus Windenergie [7]. So können die beim herkömmlichen Verfahren des *steam reformings* anfallenden großen Mengen an Kohlendioxid, durch den hohen Energiebedarf, vermieden werden. Die Bereitstellung des Kohlendioxids erfolgt mittels konventioneller Aminwäsche aus dem Rauchgas von Steinkohlekraftwerken [8, 9]. Damit kann Synthesegas für die Produktion von Diisocyanaten klimaneutral – also ohne Freisetzung von Kohlendioxid – bereitgestellt werden. Dazu werden folgende Optionen in Betracht gezogen: (i) *reverse*-Water-Gas-shift Reaktion, (ii) trockene Reformierung von Methan inklusive der Methanisierung von Kohlendioxid, (iii) die Synthese von Ameisensäure und anschließende Zersetzung zu Kohlenmonoxid. Mit diesen Methoden kann eine komplette Integration des Kohlendioxids in die Wertschöpfungskette sichergestellt werden und nicht nur eine Verlagerung der Freisetzung. Mit den Möglichkeiten, Kohlendioxid in der chemischen Industrie einzusetzen, kann jedoch nur ein Teil des anthropogenen Ausstoßes verwertet werden. Das Ziel muss also sein, den Ausstoß von Kohlendioxid auf lange Sicht drastisch zu senken: Nicht nur durch Vermeidung, sondern auch durch neue Nutzungsmöglichkeiten, wie dem Einsatz als alternativen C1-Baustein. Im Energiesektor, dem größten Kohlendioxidherzeuger, kann

---

<sup>1</sup>Z. B. der an Bedeutung verlierende Solvay-Prozess zur Soda-Herstellung



**Abbildung 1.2:** Schematische Darstellung des  $\text{CO}_2\text{RRECT}$ -Projektes.

eine Verringerung nur mit der Nutzung von erneuerbaren Energien – aufgrund der nicht bezifferbaren Laufzeit – erreicht werden [10].

---

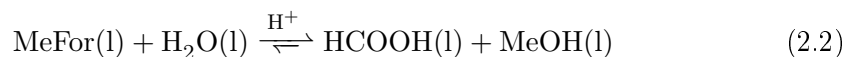
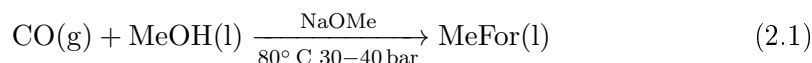
## Kapitel 2

# Stand der Wissenschaft und Technik

### 2.1 Synthese und Verwendung von Ameisensäure

#### 2.1.1 Herstellung und Verwendung

Ameisensäure wird hauptsächlich durch die Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Methanol in Gegenwart von Natriummethanolat (NaOMe) als Katalysator und anschließender Hydrolyse des Methylformiats (MeFor) hergestellt.



Die Herausforderung bei diesem zweistufigen Prozess ist die autokatalytisch gefahrene Hydrolyse (Gleichung (2.2)), aufgrund der ungünstigen Lage des Gleichgewichts und somit leicht auftretender Rückveresterung [11]. Eine Verschiebung des Gleichgewichts durch Eduktüberschuss ist nur im Falle des Esters sinnvoll, da sonst nur stark verdünnte Ameisensäure erhalten wird [12]. Weiterhin kann durch Zusatz von Formamiden Ameisensäure durch Bildung von salzartigen Addukten aus dem Gleichgewicht entfernt werden [13].

Die Gewinnung aus der Hydrolyse von Alkaliformiaten sowie das Nebenprodukt aus der Essigsäureherstellung nach der Butan-/Naphtaoxidation spielen heutzutage nur noch eine untergeordnete Rolle. Die Weltjahresproduktion von Ameisensäure betrug 2009  $0.72 \frac{\text{Mt}}{\text{a}}$  [14].

Verwendet werden Ameisensäure und ihre Derivate sehr vielfältig [11]. Die freie Ameisensäure hauptsächlich in der Silage, zur Verhinderung der Bildung von Buttersäure. Weiterhin als Säureregulator in Farb- und Gerbbädern, als Koagulationsmittel für Polymerdispersionen sowie in der organischen Synthese [15]. Die Salze der Säure kommen als Desinfektionsmittel, und auch als Prekursorverbindungen zur Herstellung von Nickelkatalysatoren zum Einsatz. Ameisensäureester werden als Geruchsstoffe in Lebensmitteln und Kosmetika verwendet, ebenso als Lösungsmittel für Lacke, Farben

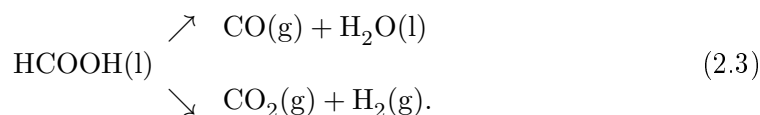
und Klebstoffe. Zukünftig, bei zunehmender Nutzung der C1-Chemie über Kohlendioxid können Methylformiat oder auch andere Alkylester eine größere Rolle als Schlüsselprodukt spielen [11]. So kann z. B. durch die Weiterhydrierung von Methylformiat, also in einer Kaskadenreaktion, Methanol aus Kohlendioxid hergestellt werden [16].

In der Natur ist Ameisensäure als Mittel zur Verteidigung und zur Jagd weit verbreitet (u. a. bei Ameisen, Brennesseln, Quallen). Namensgebend für die Säure sind Schuppenameisen (*Formicinae*), welche selbige in einer Drüse im Hinterleib produzieren.

## 2.1.2 Herstellung aus Kohlendioxid

### 2.1.2.1 Thermodynamik

Die freie Ameisensäure ist thermodynamisch nicht stabil und zerfällt durch eine Dehydratisierung bereits in Abwesenheit von Katalysatoren zu Kohlenmonoxid und Wasser ( $\Delta_R G = -12.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ). Katalysiert wird die Zersetzung von Ameisensäure in der Gasphase bei Temperaturen von 200–300° C durch verschiedene Oxide und Edelmetalle. Die Reaktion weist dabei nicht nur unterschiedliche Geschwindigkeiten auf, sondern auch, je nach Oxid, unterschiedliche Zerfallswege [17, 18]. Dazu gehören die Dehydrierung der Ameisensäure (Gleichung (2.3) oben), welche bevorzugt z. B. an MgO oder ZnO stattfindet [19]. Die Dehydratisierung zur Bildung von Kohlenmonoxid und Wasser (unten) findet wiederum bevorzugt an lewissauren Oxiden, wie  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und mit sehr hoher Aktivität und Selektivität an Zeolithen statt [20, 21].



Eine dritte Zerfallsreaktion ist die Bildung von Formaldehyd, welche in sehr geringem Umfang an MgO auftritt [18].

Die Dehydrierung ist ein Gleichgewicht, dadurch kann sie als Syntheseroute für Ameisensäure genutzt werden, jedoch liegt das Gleichgewicht sehr weit auf der Seite der Edukte, Gleichung (2.4). Die Reaktion ist zwar exotherm, aber endergon und zusätzlich entropisch ungünstig [22].



$$\Delta_R H = -31.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \Delta_R G = +33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \Delta_R S = -215.5 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

Eine Verschiebung des Gleichgewichts kann durch verschiedene Möglichkeiten erreicht werden:

1. Aktivierung des Kohlendioxids als Hydrogencarbonat in wässrigen Medien,
2. Solvation und Aktivierung des Kohlendioxids als Alkylcarbonate [23],
3. Entfernung aus dem Gleichgewicht durch Esterbildung in Alkoholen,
4. Entfernung aus dem Gleichgewicht durch Salzbildung,
5. Bildung von Hydrogencarbonaten an oxidischen Trägern [24, 25],

---

## 6. Reaktion bei möglichst hohem Druck, aber geringer Temperatur.

Eine leichte Verbesserung der Thermodynamik wird zwar bereits durch die Solvation der Gase erreicht, eine Gleichgewichtsverschiebung in Richtung Produkte jedoch erst durch die Ionisierung von Kohlendioxid und Ameisensäure ( $\Delta_R G = -12.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ) [26, 27]. Die Solvation von Kohlendioxid in wässrigen Medien geht mit der  $pH$ -Wert abhängigen Hydrolyse zum Hydrogencarbonat und dann zum Carbonat einher, welche beide keine lineare Koordination aber eine positive Teilladung des Kohlenstoffs aufweisen. Dies sorgt für eine Aktivierung des Kohlendioxids, jedoch zeigt sich, dass Hydrogencarbonat – also bei  $pH$ -Werten zwischen 6 und 8 – eine deutlich höhere Aktivität aufweist, als in saurerem oder basischerem Milieu [28, 29]. Eine Regulierung des  $pH$ -Wertes mit organischen Basen ist weniger geeignet als mit anorganischen Basen [30]. Ein großer Nachteil, gerade bei wässrigen Produktgemischen ist die Aufarbeitung, welche mehrere Prozessschritte erfordert (siehe folgender Abschnitt zur Aufarbeitung, Seite 7).

Eine ähnliche Aktivierung findet unter erhöhtem Druck in Alkoholen statt, es bilden sich sogenannte Alkylcarbonate [23]. Durch die Bildung von Ameisensäureestern in z. B. Ethanol oder Methanol wird zusätzlich das Produkt aus dem Gleichgewicht entfernt. Diese können in Anwesenheit von Basen soweit stabilisiert werden, dass sie isolierbar sind [31].

Bei Verwendung von Alkoholen als Lösungsmittel tritt als Folgereaktion die Veresterung der gebildeten freien Säure ein. Trotz der Entfernung der freien Säure aus dem Gleichgewicht ist die Thermodynamik der Reaktion (Gleichung (2.5)) mit  $\Delta_R G = 27.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  nur geringfügig verbessert [22, 32, 33, 34]. Hier sind jedoch die Bildung der oben beschriebenen Methylcarbonate oder auch eine Solvation von Kohlendioxid nicht berücksichtigt, sodass von einer günstigeren Gleichgewichtslage auszugehen ist.



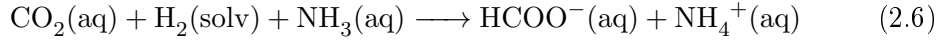
$$\Delta_R H = 6.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \Delta_R G = 27.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \Delta_R S = -78.7 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

In aprotischen, organischen Lösungsmitteln erfolgt die Bildung von Ameisensäure gerade erst in Gegenwart von organischen Basen, da die alleinige Solvation von Kohlendioxid nicht zu einer günstigen Lage des Gleichgewichts führt [35]. Selbst die Zugabe von anorganischen Basen zeigt deutlich weniger Wirkung als die von Aminbasen [36]. Der Einfluss von organischen Basen ist zweigeteilt: die Bildung von Amincarbonaten hat einen negativen, wohingegen die Bildung von Aminformaten einen positiven Effekt auf das Reaktionsgleichgewicht hat. Die Bildung von organischen Amincarbonaten führt zwar zu einer Aktivierung des Kohlendioxids, aber auch zu einer Fixierung als thermodynamisch stabiles Salz [37, 38]. Dann liegt ein vorgelagertes Gleichgewicht vor, welches nur langsam das Kohlendioxid freigibt. Untersuchungen zeigen jedoch, dass die gebildete Menge an Ameisensäure nicht von der verfügbaren Menge an Kohlendioxid abhängig ist [39] – das vorgelagerte Gleichgewicht also nur eine untergeordnete Rolle spielen kann.

Die durch die Salzbildung erreichte Entfernung der Ameisensäure aus dem Gleichgewicht verschiebt dieses auf die Produktseite. Damit lassen sich  $\Delta_R G$ -Werte errei-



chen, welche mehr als nur knapp unter Null liegen, wie sich bereits durch die Verwendung von Ammoniak als Base zeigen lässt, Gleichung (2.6) [40].

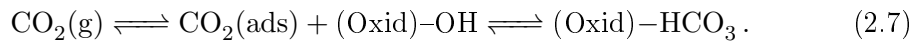


$$\Delta_{\text{R}}H = -59.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \Delta_{\text{R}}G = -35.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \Delta_{\text{R}}S = -81 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

Die gebildeten Salze sind nichtstöchiometrische Addukte aus 1–3 Säure- und einem Aminmolekül, welche nur teils ionisch sind [41]. Das Addukt aus Ameisensäure und Triethylamin im Verhältnis 3:1 weist eine besondere Stabilität auf, wie die stark negativen Mischungsenthalpien sowie die hohe Viskosität und Leitfähigkeit in diesem Zusammensetzungsbereich zeigen [41, 42, 43]. Selbst durch Destillation im Vakuum kann das Addukt nicht getrennt werden, es weist ein Azeotrop mit der Zusammensetzung 2.35:1 (Säure:Amin) auf [44]. Bei länger-kettigen Trialkylaminen tritt dieses Problem nicht auf, das Addukt aus Trihexylamin und Ameisensäure z. B. ist bei 150° C und 150 mbar trennbar [37].

Bei beiden Salzbildungsreaktionen spielt das verwendete Lösungsmittel eine große Rolle. So konnte von Carpenter durch Rechnungen gezeigt werden, dass die Reaktionsenthalpie der Bildung des Amincarbonates mit steigender Permittivität des Lösungsmittels abnimmt [38]. Schaub et al. führten den positiven Effekt auf die Protizität des Lösungsmittels zurück [37]. Sie verglichen die Reaktionsenthalpien der Salzbildung von Ameisensäure und Trihexylamin in reinem Amin mit den in verschiedenen Diolen: Die Enthalpie für die Bildung von 1:1-Addukten in Gegenwart der Alkohole war mit  $< -40 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  deutlich negativer als die in reinem Amin ( $< -28 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ). Sie sagten voraus, dass für ein Ablaufen der Hydrierung eine Reaktionsenthalpie der Salzbildung von mindestens  $44\text{--}50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  nötig sei, was erklärt warum es nicht gelingt die Hydrierung in reinem Trihexylamin durchzuführen [37]. Die Bildung des Salzes aus Ameisensäure und Triethylamin hingegen muss selbst in Abwesenheit eines Alkohols als Lösungsmittel bereits genügend Energie liefern, da die Hydrierung (in Gegenwart von Spuren von Wasser oder Ameisensäure) in reinem Triethylamin gelingt, wie u. a. Preti et al. zeigten [45]. Dies kann durch die unterschiedlichen  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werte der beiden Amine verstanden werden und den daraus resultierenden unterschiedlich großen Protonentransfer zwischen Amin und gebildeter Ameisensäure. Je geringer der Wert für das Amin, desto weniger ionische Form liegt bei Salzbildung aus Säuren, mit ebenfalls geringem  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert, vor [41, 46, 47]. Auch der Einfluss des Lösungsmittels kann so erklärt werden, da acidere Lösungsmittel das Gleichgewicht des Protonentransfers mehr in Richtung ionischer Grenzstruktur verschieben als weniger acide [48].

Weiterhin kommt es an oxidischen Trägern mit freien Hydroxylen an der Oberfläche zur Bildung von Hydrogencarbonaten [24, 25].

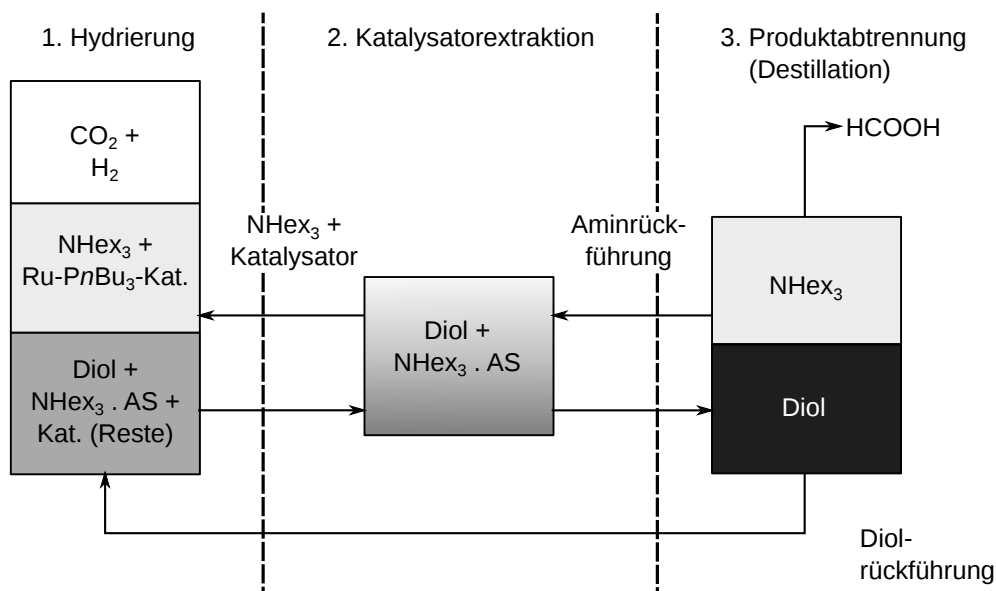


Dies ist insbesondere für die heterogene Katalyse wichtig, da so reaktives Kohlendioxid an der Oberfläche verfügbar ist.

### 2.1.2.2 Aufarbeitung der Produkte

Essentiell bei der Aufarbeitung zur reinen Säure ist die vollständige Entfernung des Katalysators, da Ameisensäurelösungen und das Ameisensäure-Triethylamin-Addukt

auch bei der Destillation im Vakuum zum Zerfallen zu Kohlenmonoxid und Wasser neigen. Dies kann entweder durch die Verwendung heterogener Katalysatoren, bzw. eines Katalysators der am Ende der Reaktion unlöslich wird [49] oder bei homogenen Katalysatoren durch die Verwendung eines Zweiphasensystems erreicht werden [50, 37]. Da das Ameisensäure-Triethylamin-Addukt ein Azeotrop bildet kann es nur durch einen zweistufigen Prozess zu reiner Säure umgesetzt werden [44]. Der erste Schritt ist entweder ein Basentausch durch z. B. Imidazol [51, 52] oder eine Extraktion mit Amidinen als Schleppmittel [53, 52]. Diese können dann unter relativ milden Bedingungen destillativ getrennt werden. Einen apparativ weniger aufwändigen Prozess beschrieben Schaub et al. auf Basis eines Zweiphasensystems (siehe Abbildung 2.1) aus Trihexylamin und dem Diol 2-Methyl-1,3-Propandiol [37]. Aufgrund der destil-



**Abbildung 2.1:** Von der BASF entwickelter Prozess zur Ameisensäureherstellung auf Basis von Kohlendioxid, nach [37].

lativen Trennbarkeit des Adduktes aus Ameisensäure und Trihexylamin ist keine zusätzliche Extraktion nötig. Der verwendete homogene Rutheniumkatalysator befindet sich fast ausschließlich in der Aminphase, das gebildete Produktsalz hingegen in der Diolphase. Vor der Rektifikation der Produktphase wird diese mit rezykliertem Amin extrahiert, um den Katalysator restlos aus dem Produktstrom zu entfernen.

Bei der Nutzung als chemischer Speicherstoff ist hingegen eine direkte Umsetzung zu Wasserstoff oder Kohlenmonoxid erstrebenswert. Ersteres ist in hoher Reinheit – wie sie für Brennstoffzellen erforderlich ist – mit homogenen Katalysatoren möglich [54]. Die Dehydratisierung wird an Zeolithen erforscht, die Vergiftung durch das Amin soll durch maßgeschneiderte Porengrößen verhindert werden [55].

---

## 2.2 Einbindung von Kohlendioxid in bestehende Prozesse

### 2.2.1 Gewinnung von reinem Kohlendioxid

Die Komplexität der ökonomisch und ökologisch sinnvollen Einbindung von Kohlendioxid in chemische Prozesse beginnt bereits bei der Frage nach der Quelle für die Edukte. Im Falle von Kohlendioxid sind verschiedene Szenarien denkbar, dazu zählen

1. die Rauchgaswäsche,
2. Gasreinigung in chemischen Prozessen (Ethylenoxid-, Ammoniak-Synthese, *steam reforming*) sowie
3. die Abscheidung aus der Luft.

Alle haben ihre Vor- und Nachteile bzw. sind – wie im Falle der Abscheidung aus der Luft nur schwierig technisch umsetzbar [56]. Die Abscheidung aus Rauchgasen fossiler Kraftwerke ist eine Sackgassentechnologie, da in Zukunft die Energieversorgung auf regenerative Technologien umschwenken wird.

Bei der Wäsche aus einem Gasstrom wird das Kohlendioxid mittels einer Absorberflüssigkeit möglichst selektiv abgetrennt. Dabei wird zwischen Chemi- und Physisorptionsmethoden unterschieden. Die Chemisorption kann, aufgrund der höheren Affinität, und der geringen Abhängigkeit der Gleichgewichtsbeladung vom Partialdruck selbst bei einem geringem Partialdruck an Kohlendioxid eingesetzt werden. Rauchgase aus Kraftwerken weisen mit 30–160 mbar einen niedrigen Partialdruck an Kohlendioxid auf, da der Gesamtdruck des Gasstroms etwa Atmosphärenniveau hat [57]. Jedoch müssen Schwefelverbindungen vorher entfernt werden, da diese zu stark an die Adsorbentien binden oder selbige zersetzen. Es werden zwei Formen unterschieden, entweder Säure-Base-Affinitäten (Aminmischungen) oder die Reaktion mit anorganischen Carbonaten bzw. Oxiden. Bei der Aminwäsche wird der Gasstrom im Adsorber (30–50° C) mit der Waschlösung besprüht und diese dann im Desorber bei 90–120° C regeneriert. Gängige Amine sind Monoethanolamin (MEA), N-Methyldiethanolamin (MDEA), Diisopropanolamin (ADIP) oder auch proprietäre Mischungen die auch Aminosäuren enthalten [58, 59, 60]. Ein anderes Verfahren setzt auf die Bildung von  $\text{CaCO}_3$  aus  $\text{CaO}$  bei 650° C in der festen Phase. Dieser Prozess befindet sich noch im Erforschungsstadium, soll aber insgesamt effizienter sein [61].

Eine vollständige Abtrennung von Kohlendioxid aus fossilen Kraftwerken ist bis jetzt nur in wenigen Pilotanlagen oder in einzelnen kompletten Kraftwerksblöcken realisiert. Ein Beispiel für ein Kraftwerk mit kompletter Abtrennung aus einem Block ist die Boundary Dam Power Station in Kanada [62] mit einer Nennleistung von 230 MW und einer Kohlendioxidabtrennung von  $1 \frac{\text{Mt}}{\text{a}}$ . Der Haupthinderungsgrund für die komplette Abtrennung ist die Effizienzminderung des gesamten Kraftwerks aufgrund der zusätzlichen Aggregate um 5–14 % [61]. In Zukunft wird jedoch die Erzeugung von Energie aus fossilen Brennstoffen weiter zurückgehen, sodass die Möglichkeit der Gewinnung von Kohlendioxid aus dieser Quelle wegbreicht [63].

Im Gegensatz dazu ist die Physisorption für einen hohen Kohlendioxidgehalt besser geeignet und eine Entschwefelung kann auch als nachgeschalteter Schritt erfolgen. Aus diesem Grunde wird sie bevorzugt im Bereich der Gasreinigung innerhalb von chemischen Prozessen eingesetzt. So ist z. B. der Partialdruck beim *steam reforming*

---

$> 2$  bar [64, 65]. Die Regenerierung der Adsorbentien erfolgt lediglich durch Druckreduktion (Flash), was die Betriebskosten deutlich verringert. Großtechnische Prozesse sind u. a. das Rectisol-Verfahren (Linde, Lurgi), das Purisol-Verfahren (Lurgi) oder das Selexol-Verfahren (UOP). Alle diese Verfahren arbeiten bei niedrigen Temperaturen bis hin zu  $-75^{\circ}\text{C}$  im Falle von manchen Rectisol-Anlagen [58]. Beim Rectisol-Verfahren wird Methanol als Adsorberflüssigkeit eingesetzt, was alle sauren Gase ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{COS}$ ) aus dem Gas entfernt. Aufgrund des geringen Partialdruckes an  $\text{H}_2\text{S}$  im Produktgasstrom, sollte entweder vorher eine Entschwefelung stattfinden, oder das sog. Selektive-Rectisol-Verfahren angewendet werden. Hier wird zuerst mit Kohlendioxid-beladenem Methanol adsorbiert, welches nur  $\text{H}_2\text{S}$  aufnimmt. Eine wässrige Lösung des Heteroarmaten *N*-Methyl-Pyrrolidon wird beim Purisol-Verfahren verwendet. Dadurch ist es möglich, vorhandenes  $\text{COS}$  quantitativ zu hydrolysieren und aufgrund der höheren Selektivität des Lösungsmittels bezüglich  $\text{H}_2\text{S}$  einen Produktgasstrom zu erhalten, der direkt mittels des Claus-Prozesses entschwefelt werden kann. Beim Selexol-Verfahren kommt als Adsorbens eine Mischung aus Polyethylenglykoldimethylethern zum Einsatz.

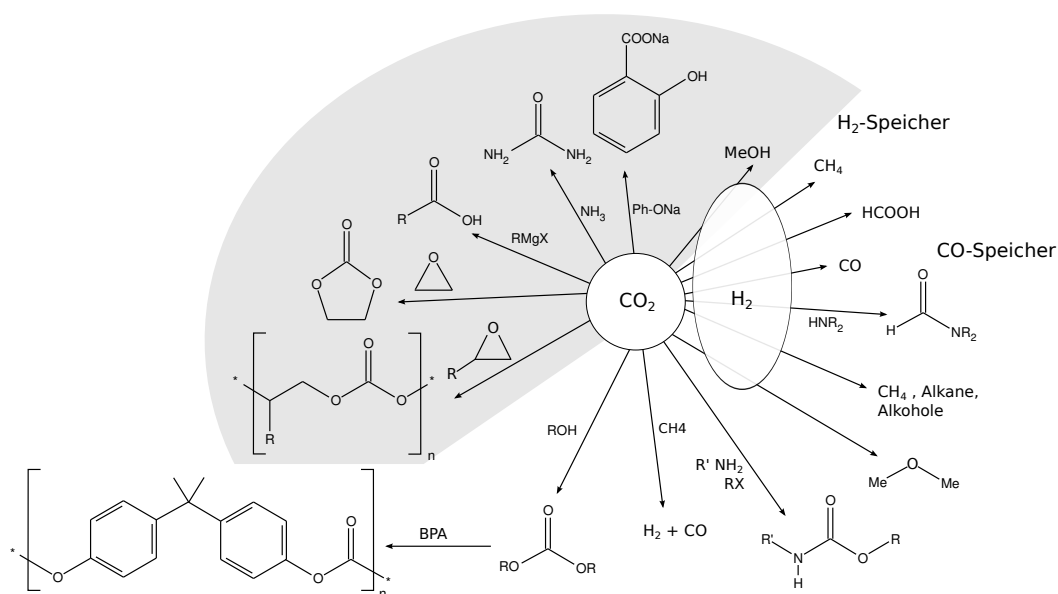
Die Abscheidung aus der Luft stellt momentan die ökologisch sinnvollste Variante dar, da mit ihr zumindest die Menge eines Treibhausgas in der Atmosphäre verringert werden kann. Die höchste Herausforderung ist es dabei, einen Prozess zu finden, der möglichst gut Kohlendioxid adsorbiert, dies aber auch durch nur kleinere Parameteränderungen wieder vollständig desorbiert. Die gängigen Verfahren wie Aminwäsche sind bei – verglichen mit Abgasen – geringen Kohlendioxidgehalten nicht effektiv. Erforscht werden momentan u. a. anorganische Sorbentien oder Polymergeträgerte Amine [56]. Als anorganische Sorbentien kommen Alkali- Erdalkalihydroxide in gelöster und fester Form zum Einsatz. Alle Prozesse mit gelösten Sorbentien haben den Nachteil eines hohen Wasseraustrages, was bei den großen Luftvolumina auch einen klimatischen Einfluss hat. Weiterhin benötigt die Regeneration des Carbonats hohe Temperaturen zur Calcination. Vielversprechender sind geträgerte Amine, z. B. Polyethylenimin auf Silica, welche bei  $85^{\circ}\text{C}$  in einem Luftstrom regeneriert werden können [66]. Um aber ökonomisch mit anderen Kohlendioxidquellen mithalten zu können ist es jedoch noch ein weiter Weg.

### 2.2.2 Kohlendioxid als alternativer C1-Baustein

Um eine irreversible Klimaveränderung abzuwenden sind Wege gefragt, welche den Ausstoß des Treibhausgases Kohlendioxid verringern – sei es durch Vermeidung oder Aufzeigen neuer Nutzungsrouten. Ein vielversprechender Weg ist hierbei die Etablierung von Kohlendioxid als C1-Baustein auf breiter Ebene in der chemischen Industrie. Es wird meist als ungiftiges Abfallprodukt in die Atmosphäre abgelassen, und steht somit als Edukt in großen Mengen nahezu kostenneutral zur Verfügung. Eine Verwertung ist also nicht nur aus ökologischen Gesichtspunkten sinnvoll. Es wäre nach Schätzungen der Dechema möglich rund 10 % der jährlichen anthropogenen Kohlendioxid-Emissionen durch Integration in existierende chemische Prozesse einzusparen [67].

Konventionelle (aber giftige) C1-Bausteine sind neben Kohlenmonoxid auch der chemische Kampfstoff Phosgen. Letzteres wird bei Herstellung von Polycarbonat als

Comonomer eingesetzt, hierbei wird es aber aufgrund der extrem toxischen Wirkung auf die Lunge ( $LC_{50} \sim 500 \frac{\text{ppm}}{\text{l/min}}$ ) nur direkt am Prozessort in entsprechender Menge hergestellt [68]. Den Nachteilen dieser Giftigkeit steht beim Kohlendioxid jedoch der Nachteil der hohen Inertheit gegenüber. Kohlendioxid ist mit einer Bildungsenthalpie und einer freien Bildungsenergie von knapp  $-400 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  (unter Standardbedingungen) ein sehr stabiles Molekül. Die Anbindung von Kohlendioxid an die bestehende Wertschöpfungskette kann entweder durch die Umwandlung in Kohlenmonoxid und Mischung mit Wasserstoff zum Synthesegas oder direkt als Edukt in abgewandelte bzw. neuartige Prozesse erfolgen. Der Umweg über die Erzeugung von Kohlenmonoxid kann durch die Zersetzung von Ameisensäure, *reverse*-Water-Gas-shift Reaktion oder einen Verbund aus Methanisierung und *dry reforming*-Verfahren (siehe Abbildung 2.2) realisiert werden. Bei Verwendung von Ameisensäure oder ihrer Derivate als



**Abbildung 2.2:** Verschiedene Prozesse in denen Kohlendioxid als Edukt eingesetzt wird. Grau hinterlegt sind die kommerzialisierten Prozesse (Methanolsynthese: siehe Text); BPA: Bisphenol-A.

Speicherchemikalie ist, im Gegensatz zum reinen Kohlenmonoxid eine ungefährliche Lager- und Transportfähigkeit garantiert. Unter der Voraussetzung, dass der, für die Reaktionen benötigte, Wasserstoff regenerativ erzeugt wird, ist der Ausstoß an Treibhausgasen (durch Kompressoren, Wärme usw.) bei der Erzeugung von Ameisensäure und Derivaten am geringsten [6].

Nur wenige Prozesse setzen Kohlendioxid bereits direkt als Edukt ein (siehe Abbildung 2.2). Dazu gehören die Harnstoffsynthese, die Kolbe-Schmitt-Reaktion zur Synthese von Salicylsäure und der Einsatz von Kohlendioxid als Edukt für die Produktion von organischen cyclischen Carbonaten. Der Großteil der kommerziellen Methanolprozesse nutzt Synthesegas mit Zusatz von mehr als 10 vol% Kohlendioxid im Feed als Edukt, wobei es bereits erste Pilotanlagen für die direkte Synthese aus Kohlendioxid und Wasserstoff gibt [69, 70, 71]. Daneben existieren einige Prozesse, welche

---

sich in verschiedenen Stadien der Entwicklung befinden. Sie umfassen Hydrierungen von Kohlendioxid (*reverse*-Water-Gas-shift Reaktion, Methanisierung und Ameisensäuresynthese), die Umsetzung mit Alkoholen (DREAM-Reaktion zu u. a. Dimethylcarbonat sowie die Folgechemie zu Polycarbonat) [72], das Reforming von Methan zur Bildung von Synthesegas sowie die Herstellung von Dimethylether als Dieselerersatz [73, 74]. Weiterhin auch die Polymerisation von Kohlendioxid mit Oxiranen zu z. B. Polypropylencarbonat (PPC), was u. a. als Weichmacher für spröde Kunststoffe genutzt werden kann [75]. Durch Etablierung dieser Prozesse kann der Anteil der Einsparungen an freigesetztem Kohlendioxid weiter erhöht werden.

Auf die Hydrierung von Kohlendioxid und die Methanolsynthese wird in den folgenden Abschnitten noch weiter eingegangen.

## 2.2.3 Hydrierung zu Ameisensäure

### 2.2.3.1 Homogene Katalyse

Als aktive Metalle in der homogen katalysierten Reaktion erwiesen sich Gruppe VIII-Edelmetalle sowie Eisen und Cobalt. Ausgewählte Systeme finden sich unter Angabe von Umsatzzahlen (*turn-over number*, TON), der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (*turn-over frequency*, TOF) – sofern verfügbar – und der Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) in Tabelle 2.1 auf der folgenden Seite. Es können generell verschiedene Reaktionsparameter unterschieden werden: Reaktionen in organischen Lösungsmitteln, in überkritischem Kohlendioxid und in Wasser, alle jeweils in Anwesenheit einer Base, weiterhin in Alkoholen in Abwesenheit von Basen [35].

Inoue et al. beschrieben im Jahre 1976 in einem Benzol/Triethylamin-Gemisch u. a. den Katalysator  $(\text{PPh}_3)_4\text{RuH}_2$ , der in diesem Medium bei Raumtemperatur und 50 bar aktiv für die Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure ist [36]. Allerdings –verglichen mit homogenen Katalysatoren neueren Datums – nur mit Umsatzzahlen von  $< 100 \text{ mol Ameisensäure pro mol Katalysator}$  und einer entsprechend geringen RZA von  $192 \frac{\text{mmol}}{\text{lh}}$ . Die Aktivität konnte bei dem gleichen Rutheniumkatalysator durch Verwendung von polarerer Lösungsmitteln, wie Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Dibutylformamid (DBF), und höheren Temperaturen um etwa den Faktor 7 in Bezug auf die Katalysatoraktivität gesteigert werden [76]. In Bezug auf die Wirtschaftlichkeit ist die Steigerung noch größer, was sich durch die deutlich kürzere Reaktionszeit von 1 h erklärt. Ein von Fornika et al. beschriebener optimierter Rhodiumkatalysator  $((\text{dcpb})\text{Rh}(\text{hfacac}))$  erzielt zwar mit einer TON von 80, nach 200 min, nur eine moderate Gesamtaktivität, jedoch weist er eine hohe Anfangsreaktionsgeschwindigkeit auf und erreicht in Bezug auf das vorhandene Amin Gesamtumsatz [77, 39]. Von einem Gleichgewichtsumsatz kann hier jedoch nicht gesprochen werden, da das Abklingen der Reaktivität durch die verfügbare Menge an Triethylamin begründet ist. Addukte mit einem Ameisensäure-Amin-Verhältnis (AAR) von 1.66 – wie sie hier vorliegen – weisen eine besondere Stabilität auf (siehe Abschnitt 2.1.2.1 auf Seite 7). Weit aktiver ist die von Munshi et al. beschriebene Kombination aus einem Rutheniumkatalysatorsystem  $(\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{PMe}_3)_4)$  in einem durch überkritisches Kohlendioxid expandierten Alkohol<sup>1</sup> in Gegenwart von Triethylamin [31]. Bei einer kurzen

---

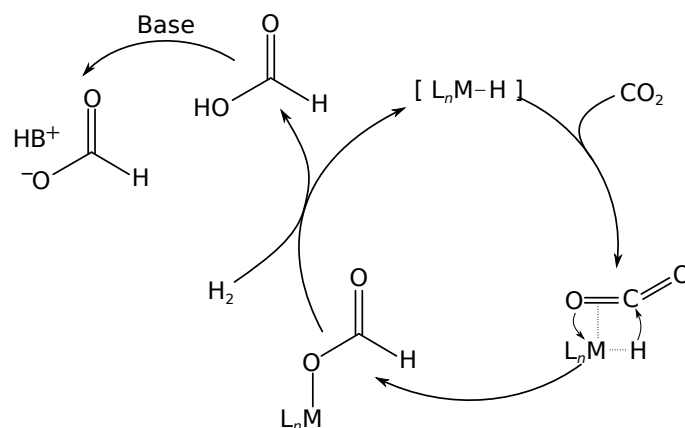
<sup>1</sup>Durch Einpressen von Kohlendioxid in z. B. Ethanol nimmt das Gesamtvolumen zu. Dabei

**Tabelle 2.1:** Übersicht über die in der Literatur beschriebenen homogenen Katalysatoren. (TEtA = Triethanolamin, hfacac = Hexafluoroacetat, PNP = 2,6-Bis[(diisopropylphosphino)methyl]pyridin, Cp = Cyclopentadienyl, dhbipy = 4,4'-Dihydroxy-2,2'-Bipyridin, dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, dcph = 1,4-Bis(dicyclohexylphosphino)butan)

|                            | Produkt | Katalysator                                       | $n_{\text{Kat}}$<br>/ mol | $V_{\text{LM}}$<br>/ ml | $t_{\text{Rkt}}$<br>/ h | $T_{\text{Rkt}}$<br>/ °C | $p_{\text{ges}}$<br>/ bar | $p_{\text{CO}_2} / p_{\text{H}_2}$<br>/ bar | TON<br>/ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$ | TOF<br>/ $\frac{\text{mol}}{\text{molh}}$ | RZA<br>/ $\frac{\text{mmol}}{\text{lh}}$ |
|----------------------------|---------|---|---------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|---|--|---|--|
| Inoue et al. [36]          | HCOOH   | (PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> RuH <sub>2</sub> | $1 \cdot 10^{-3}$         | 23                      | 20                      | 25                       | 50                        | 25 / 25                                     | 87                                       | 4   | 192                                      |
| Fornika et al. [77]        | HCOOH   | (dcph)Rh(hfacac)                                  | $1.6 \cdot 10^{-4}$       | 6.3                     | 3.3                     | 25                       | 40                        | 20 / 20                                     | 80                                       | 1335                                      | 400                                      |
| Munshi et al. [31]         | HCOOH   | RuCl(OAc)(PMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>         | $6 \cdot 10^{-6}$         | 31                      | 0.3                     | 50                       | 190                       | 120 / 70                                    | 31700                                    | 95000                                     | 20452                                    |
| BASF (Challand et al.)[76] | HCOOH   | (PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> RuH <sub>2</sub> | $2 \cdot 10^{-4}$         | 40                      | 1                       | 50                       | 60                        | 30 / 30                                     | 698                                      | 698                                       | 3490                                     |
| Tanaka et al. [80]         | HCOOH   | [(PNP)IrH <sub>3</sub> ]                          | $1 \cdot 10^{-7}$         | 5.1                     | 48                      | 120                      | 60                        | 30 / 30                                     | $3.5 \cdot 10^6$                         | 73000                                     | 1430                                     |
| Himeda et al. [81, 49]     | HCOOH   | [Cp · Ir(dhbipy)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup> | $5 \cdot 10^{-4}$         | 10                      | 30                      | 80                       | >10                       | 5 / 5                                       | 11000                                    | 5100                                      | 18333                                    |
| Kolomnikov et al. [82]     | EtFor   | (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> IrH <sub>3</sub> | $1 \cdot 10^{-2}$         | 5                       | 10                      | 100                      | >60                       | 30 / 30                                     | 40                                       | 4   | 8000                                     |
| Inoue et al. [83]          | EtFor   | (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> IrH <sub>3</sub> | $1 \cdot 10^{-3}$         | 11                      | 21                      | 140                      | >50                       | 25 / 25                                     | 18                                       | 1   | 79                                       |
| Kröcher et al. [84]        | MeFor   | [RuCl <sub>2</sub> (dppe) <sub>2</sub> ]          | $4 \cdot 10^{-5}$         | 45                      | 15.5                    | 100                      | 130                       | 45 / 85                                     | 12900                                    | 830                                       | 696                                      |

Reaktionszeit von 20 min erreichten sie eine TON von 31700 und die höchste in der Literatur beschriebene RZA von knapp  $20500 \frac{\text{mmol}}{\text{Th}}$  – allerdings unter harschen überkritischen Bedingungen. Ob der Katalysator nach dieser Zeit inaktiv wird, ist nicht beschrieben, denn es wurde nur eine AAR von 1.3 erreicht. Der bis jetzt aktivste Katalysator – in punkto Umsatzzahlen – ist ein von Tanaka et al. beschriebener Iridium-Pincerkomplex, der in Wasser in Gegenwart der starken anorganischen Base KOH eine TON von  $> 3.5 \cdot 10^6$  erreicht [80]. Aufgrund der sehr langen Reaktionslaufzeit von 48 h resultiert jedoch nur eine RZA von  $1500 \frac{\text{mmol}}{\text{Th}}$ , was in Kombination mit der geringen Menge an eingesetztem Katalysator auf eine Optimierung zu höheren Umsatzzahlen hindeutet. Ein weiterer bemerkenswerter Iridiumkatalysator ist der positiv geladene und wasserlösliche Komplex  $[\text{Cp} \cdot \text{Ir}(\text{dhbipy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  welcher, durch den im Verlauf der Reaktion fallenden pH-Wert, unlöslich wird und ausfällt [49]. Beachtlich ist nicht nur die hohe Raum-Zeit-Ausbeute, von über  $18000 \frac{\text{mmol}}{\text{Th}}$ , sondern viel mehr die erleichterte Abtrennbarkeit am Ende der Reaktion. Die von Himeida et al. durchgeführten Recyclingversuche zeigen zwar, dass der Katalysator nach dem vierten Einsatz immer noch gleich aktiv ist, aber der Verlust durch Leaching in die Flüssigphase 25 % der eingesetzten Menge an Iridium beträgt. Somit ist dabei noch Verbesserungspotential vorhanden.

Der allgemeine Mechanismus der Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure entspricht einer Insertion von Kohlendioxid in eine M–H-Bindung [85]. Die Koordination an den Metallhydridkomplex erfolgt entweder  $\eta^2$  am Metallzentrum oder aber über eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoffatom des Kohlendioxids und dem Wasserstoffatom des Hydrids (siehe Abbildung 2.3). Beide Formen führen zu einer Schwächung der Bindung zwischen Metall und Wasserstoff, nachfol-



**Abbildung 2.3:** Allgemeiner Mechanismus zur Insertion von Kohlendioxid in eine M–H-Bindung [85].

gend zu einem Bruch dieser. Hartree-Fock- und *density-functional theory*-Rechnungen (DFT-Rechnungen) zeigen, dass dies an Rutheniumkomplexen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, sich der Einsatz von protischen Lösungsmitteln jedoch günstig darauf auswirkt [86]. Anschließend erfolgt die Bildung eines Formiatliganden, wel-

nähern sich die Eigenschaften der Flüssigphase mit steigendem Druck dem des überkritischen Kohlendioxid an [78, 79].



---

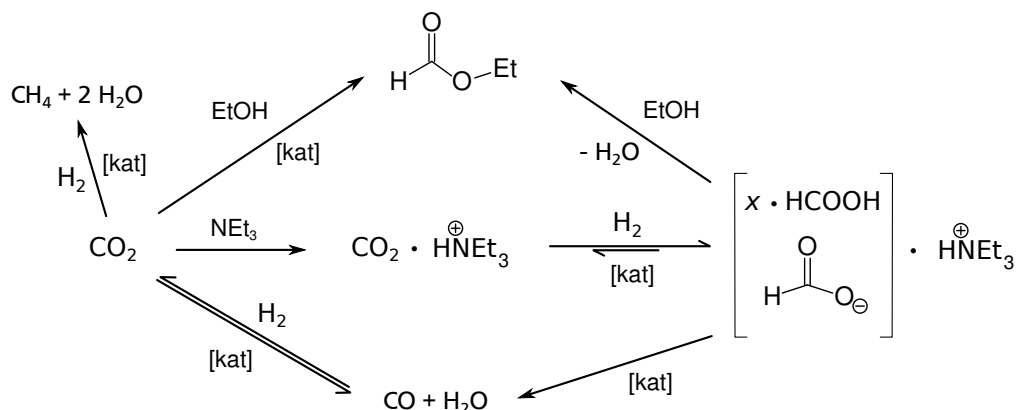
cher unter Wiederherstellung des Metallhydridkomplexes durch Wasserstoff als Ameisensäure freigesetzt wird. Hierbei sind jedoch nicht die Ergebnisse von Schaub et al. berücksichtigt, welche die Anwesenheit von Komplexen mit Carbonylliganden im Verlauf der Reaktion spektroskopisch nachwiesen [37]. Ob diesen Komplexen eine Schlüsselrolle zukommt, ist nicht geklärt.

Die Aktivitäten bzgl. der Bildung von Alkylformiaten sind um Größenordnungen geringer, was bereits durch die ungünstigere Thermodynamik der Reaktion, Gleichung (2.5) erwartbar ist. Der erste Nachweis der Bildung von Methylformiat mittels  $(\text{PPh}_3)_3\text{IrH}_3$  mit einer TON von knapp 40 (nach 10 h) gelang Kolomnikov et al. im Jahre 1971 [82]. Sie setzten dabei keine zusätzliche Base ein, nutzten jedoch eine 12 %-ige  $\text{BF}_3$ -Lösung in Methanol zur Veresterung des gebildeten Formiats. Die scheinbar hohe RZA von  $8000 \frac{\text{mmol}}{\text{Th}}$  ist aber eine Folge der, im Vergleich zu anderen Systemen, sehr großen Menge an Katalysator. Inoue et al. setzten ebenfalls  $(\text{PPh}_3)_3\text{IrH}_3$  als Katalysator ein und erreichten unter Zusatz von Triethylamin, bei einer Temperatur von  $160^\circ\text{C}$  nur eine TON von 18 und wegen kleinerer Menge an Katalysator eine Raum-Zeit-Ausbeute von  $80 \frac{\text{mmol}}{\text{Th}}$  [83]. Die hohe Reaktionstemperatur von  $140^\circ\text{C}$  erklärt das Ausbleiben der Bildung von Ameisensäure. Durch Optimierung der Liganden und Anwendung von überkritischen Bedingungen können Umsatzzahlen von 13000 (nach 15.5 h) und eine RZA von  $700 \frac{\text{mmol}}{\text{Th}}$  erreicht werden, was das momentan aktivste System für die Bildung von Alkylformiaten darstellt [84]. Allerdings muss die Angabe der Raum-Zeit-Ausbeute vorsichtig bewertet werden, da das angenommene Reaktionsvolumen nicht die Expansion durch das überkritische Kohlendioxid berücksichtigt [87]. Die gleichen Autoren zeigten an anderen auf Ruthenium basierenden Katalysatoren, dass die Zugabe von Triethylamin für eine höhere Aktivität sorgt [84], der alleinige Zusatz von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als saurer Katalysator jedoch zu einer drastischen Aktivitätseinbuße führt [88]. Ob sich dabei auch freie Säure bildet und warum  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  eingesetzt wurde – obwohl bereits lewissaures  $\text{SiO}_2$  als Träger des heterogenisierten Systems vorhanden war – wird von den Autoren nicht erwähnt.

### 2.2.3.2 Heterogene Katalyse

Alle für die heterogene Katalyse beschriebenen Methoden sind an, aus der homogen katalysierten Kohlendioxidhydrierung bekannte Bedingungen, angelehnt. Reaktionen in basischem Milieu, in stark polaren Lösungsmitteln und Drücken von  $> 140$  bar. Unter diesen Bedingungen ist die Hydrierung zu Ameisensäure gegenüber der Methanisierung und der *reverse*-Water-Gas-shift Reaktion begünstigt, da diese bevorzugt in der Gasphase auftreten. In geringem Maße tritt weiterhin die Hydrierung zu Methanol auf (siehe Abbildung 2.4). Die, für die alleinige Bildung von Ameisensäure ungünstige Zersetzung zu Kohlenmonoxid ist technisch als Folgeschritt zur Bereitstellung von hochreinem Kohlenmonoxid interessant (siehe Abschnitt 2.2.2, auf Seite 10).

Den ersten Nachweis der heterogen katalysierten Hydrierung von Kohlendioxid beschrieben 1935 Farlow et al. [89]. Sie untersuchten die messing- und nickelkatalysierte Umsetzung von primären und sekundären Aminen in der Flüssigphase zu Urethanen und bildeten dabei ungewollt Formamide mit Ausbeuten über 50 % bzgl. des Amins (siehe Tabelle 2.2). Aufgrund fehlender Angaben kann lediglich die Um-



**Abbildung 2.4:** Reaktionsmöglichkeiten an heterogenen Katalysatorsystemen.

satzzahl bestimmt werden, die einen Wert von  $<1$  aufweist. Palladiumschwarz kann in analoger Weise zur Synthese von Dimethylformamid (DMF) genutzt werden, wie Kudo et al. zeigten [90]. Sie erreichten mit  $14 \frac{\text{mol}_{\text{HCOOH}}}{\text{mol}_{\text{Kat}}}$  und einer Raum-Zeit-Ausbeute von  $129 \frac{\text{mmol}}{\text{lh}}$  eine deutlich höhere Aktivität als die von Farlow et al. beschriebene. Die ersten geträgerten Systeme werden in einem Patent von Maruzen Petrochem aus dem Jahre 2001 genannt [91]. Hier wird eine Reaktion in überkritischem Kohlendioxid an einem Rutheniumkatalysator beschrieben, welche nach 10 h eine TON von 350 jedoch nur eine moderate RZA von  $25 \frac{\text{mmol}}{\text{lh}}$  erreicht. Weitere geträgerte Systeme erwähnt ein Patent der BASF aus dem Jahr 2008, jedoch ohne weitere Angaben über die Aktivität zu machen [76]. So seien die Metalle Ruthenium, Rhodium und Palladium besonders geeignet, geträgert auf Graphit oder  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  und deren Gemischen. Hao et al. untersuchten die Aktivität von verschiedenen Rutheniumkatalysatoren in einem Ethanol-Triethylamin-Gemisch und erreichten unter optimierten Bedingungen eine TON von 139 sowie eine Raum-Zeit-Ausbeute von knapp  $700 \frac{\text{mmol}}{\text{lh}}$  [92]. Dabei wiesen sie nach, dass eine höhere Hydroxylgruppendichte auf der Oberfläche des Trägers und eine höhere spezifische Oberfläche prinzipiell für eine höhere Aktivität des Katalysators sorgt. Die Ausbildung von  $\text{RuO}_2$ -Phasen in den Metallpartikeln, wie sie durch eine Fällung bei pH-Werten  $\geq 13$  oder Rutheniumbeladungen  $> 2 \text{ wt. \%}$  auftreten, erweist sich als negativ. Jedoch war die von ihnen eingesetzte Menge an Katalysator im Verhältnis zum Lösungsmittel mit  $25 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$  sehr groß. In einem bemerkenswerten Langzeitversuch gelingt es Preti et al, die Aktivität von einem kommerziellen  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ -Katalysator (AUROLite<sup>TM</sup>) über mehr als 30 d in einem halbkontinuierlichen Experiment nahezu konstant zu halten [45]. Sie setzten dabei ein 1:1-Gemisch von Kohlendioxid und Wasserstoff in reinem Triethylamin bei einem Gesamtdruck von 180 bar ein, pressten die Edukte wieder neu aus, sobald der Druck auf  $\sim 130$  bar fiel und tauschten nach jedem 6. mal Neuaufrücken  $\frac{2}{3}$  der flüssige Phase gegen frisches Triethylamin aus. So erreichten sie wie zu erwarten eine sehr hohe Umsatzzahl von über 6000, jedoch bei einer geringen RZA von unter  $5 \frac{\text{mmol}}{\text{lh}}$ . Dem kommerziellen Katalysator liegt das  $\text{TiO}_2$ -Mischoxid P25 als Trägermaterial zu Grunde [93], welcher eine ähnliche Hydroxylgruppendichte wie  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  aufweist [94]. So sollten nach den Ergebnissen von Hao et al. beide

**Tabelle 2.2:** Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Verfahren zur heterogen katalysierten Hydrierung von Kohlendioxid. Angabe der TOF als Vergleich zu den homogen katalysierten Verfahren (DMF: Dimethylformamid, DAMI: 1,3-Di(*N,N*-Dimethylaminoethyl)-2-Methylimidazolium).

|                          | Produkt<br>/ - | Katalysator<br>/ -                                 | $m_{\text{Kat}}$<br>/ mg | $V_{\text{LM}}$<br>/ ml | $t_{\text{Rkt}}$<br>/ h | $T_{\text{Rkt}}$<br>/ °C | $p_{\text{ges}}$<br>/ bar | $p_{\text{CO}_2}$<br>/ bar | $p_{\text{H}_2}$<br>/ bar | TON<br>/ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$ | TOF<br>/ $\frac{\text{mol}}{\text{mol h}}$ | RZA<br>/ $\frac{\text{mmol}}{\text{l h}}$ | Ausbeute<br>/ % |
|--------------------------|----------------|--|--------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|--|--|---|-----------------|
| Farlow et al. [89]       | Formamide      | Raney-Nickel                                       | 5000                     | ?                       | 5                       | 150                      | 200-400                   | 61                         | 100-200                   | 1.3                                      | 0.3  | ?   | 22.5            |
| Kudo et al. [90]         | DMF            | Pd   | 50                       | 10                      | 5                       | 170                      | >120                      | 41                         | 81                        | 14                                       | 3  | 129                                       | 4.3             |
| Maruzen Petrochem [91]   | HCOOH          | 5Ru/C  | 50                       | 34                      | 10                      | 80                       | 223                       | 196                        | 27                        | 352                                      | 35   | 25  | 0.8             |
| Hao et al. [92]          | HCOOH          | 2Ru/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 505                      | 20                      | 1                       | 80                       | 135                       | 85                         | 50                        | 139                                      | 139  | 695                                       | 6               |
| Preti et al. [45]        | HCOOH          | 1Au/TiO <sub>2</sub>                               | 13000                    | 1142                    | 888                     | 40                       | 181                       | 91                         | 91                        | 6026                                     | 7  | 4.2                                       | 23.8            |
| Upadhyay et al. [96]     | HCOOH          | xRu/TiO <sub>2</sub>                               | 50                       | ?                       | 2                       | 80                       | 60                        | 30                         | ?                         | 19050                                    | 9525                                       | ?   | ?               |
| Kerry Yu et al. [97]     | MeFor          | 40Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 200                      | 10                      | 25                      | 150                      | 160                       | 140                        | 20                        | 9  | 0.4  | 48  | 1.4             |
| BASF (Preti et al.) [98] | MeFor          | 1Au/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 5000                     | 89                      | 10                      | 150                      | 200                       | 118                        | 82                        | 36                                       | 4  | 10  | 1.6             |
| Chen et al. [99]         | EtFor          | 40Cu/Cr <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>              | 200                      | 37.5                    | 2                       | 135                      | 40                        | 10                         | 36                        | 0.1                                      | 0.05                                       | 1.4                                       | 0.5             |
|                          | EtFor          | 33Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 200                      | 37.5                    | 2                       | 135                      | 40                        | 10                         | 36                        | 0.03                                     | 0.02                                       | 0.5                                       | 0.2             |

---

Trägermaterialien zumindest ähnlich gute Voraussetzungen für die Hydrierung mitbringen [92]. Zusätzlich erleichtert eine von Halasi et al. beschriebene Interaktion der Goldpartikel mit Halbleitern die Aktivierung von Kohlendioxid an der Grenzfläche zwischen Gold und  $\text{TiO}_2$  [95]. Die Aufarbeitung des gebildeten Adduktes untersuchten Preti et al. ebenfalls und konnten durch Basenaustausch mit *n*-Trihexylamin und anschließender fraktionierender Destillation eine Ausbeute von 83 % reine Ameisensäure erreichen [45]. Das bis dato aktivste in der Literatur beschriebene heterogene System setzt einen Rutheniumkatalysator in reiner IL ein, womit eine TON von 19000 nach einer Reaktionszeit von 2 h erreicht wird [96]. Der Katalysator wurde mittels Imprägnierung des  $\text{TiO}_2$ -Mischoxids P25 mit Rutheniumchlorid in alkalischem Medium bei einem pH von 11 hergestellt. Als IL kommt ein Imidazoliumderivat (DAMI, 1,3-Di(*N,N*-Dimethylaminoethyl)-2-Methylimidazolium) mit einem mehrfach fluoriertem Gegenion ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ) zum Einsatz. Bemerkenswert ist weiterhin die gute Recyclingfähigkeit des Katalysators, welcher noch nach 7 Wiederholungen die gleiche Aktivität aufweist.

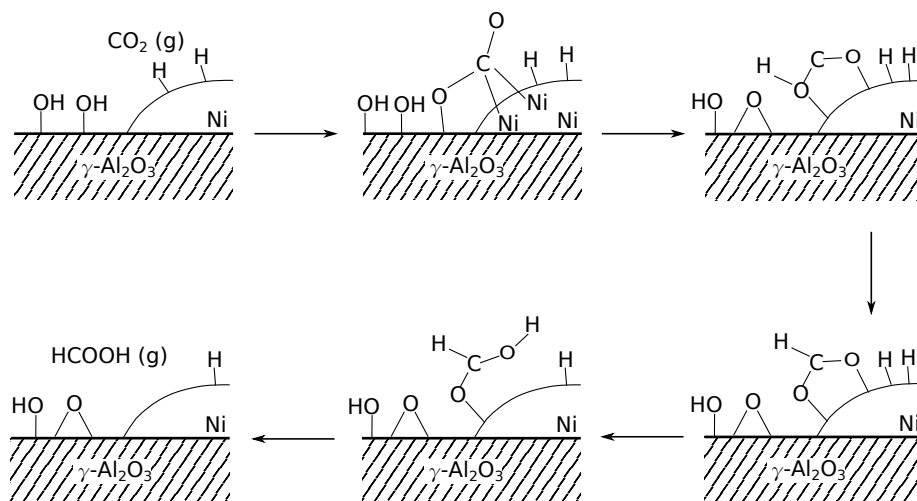
Gold auf  $\text{TiO}_2$  wurde auch in einem Patent der BASF unter Mitwirkung von Preti et al. als aktiv für die Synthese von Estern und Formamiden beschrieben [98]. In diesem Patent kam auch ein auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  geträgerter Goldkatalysator zum Einsatz, mit welchem bei einem sehr hohen Druck von 200 bar, aber ohne Zusatz von Aminen, eine TON von 36 und eine Raum-Zeit-Ausbeute von  $10 \frac{\text{mmol}}{\text{lh}}$  erreicht wird. Chen et al. erforschten die Hydrierung von Kohlendioxid über den Umweg eines Alkylformiats zu Methanol an verschiedenen Kupferbasierten Katalysatoren [99]. Von den getesteten Katalysatoren erwies sich der mit Kupferchromit als Trägermaterial für die Bildung der Zwischenprodukte Methylformiat und Ethylformiat am aktivsten. Es konnten zwar nur Umsatzzahlen von  $<1$  und eine Raum-Zeit-Ausbeute von  $1 \frac{\text{mmol}}{\text{lh}}$  erreicht werden, jedoch bei einem Verzicht auf teures Edelmetall, einem geringen Gesamtdruck von  $< 50$  bar und ebenso ohne Zusatz von Aminen. Weiterhin testeten sie noch einen kommerziellen  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator, welcher jedoch nur ein Drittel der Reaktivität aufwies [99]. Einen Katalysator gleicher Zusammensetzung synthetisierten Kerry Yu et al. und untersuchten an diesem die Hydrierung zu Methylformiat in Gegenwart von Triethylamin [97]. Sie fanden ein Aktivitätsoptimum bei einem Zusatz von 1 vol% Amin und erreichten so bei 160 bar eine deutlich höhere TON von 9 und eine RZA von knapp  $50 \frac{\text{mmol}}{\text{lh}}$ . Selbst im aminfreien System erreichten sie noch eine TON von 7 und eine Raum-Zeit-Ausbeute von  $37 \frac{\text{mmol}}{\text{lh}}$ , was die deutlich höhere Aktivität des von Kerry Yu et al. genutzten Katalysators gegenüber dem kommerziellen von Chen et al. verdeutlicht. Diese – in Bezug auf die Umsatzzahl – um Größenordnungen höhere Aktivität kann nicht durch den höheren Reaktionsdruck erklärt werden, sondern muss mit günstigeren Katalysatoreigenschaften zusammenhängen.

**Mechanismus der heterogen katalysierten Hydrierung** Rückschlüsse auf den Mechanismus wurden in der Literatur anhand von Infrarotuntersuchungen (FTIR) der Adsorbate an der Oberfläche der Katalysatoren und über DFT-Rechnungen gezogen. Hierbei haben jedoch theoretische Betrachtungen den Nachteil, dass der Einfluss des Trägers gar nicht [100, 101] oder nur als Veränderung am Aktivmetall berück-

sichtigt wird [102]. Dies bezieht sich insbesondere auf die Beeinflussung des Reaktionspfades durch Hydroxyle oder unter der Oberfläche gebundenen Wasserstoff.

Die Wichtigkeit der Oberflächenhydroxyle äußert sich im Grad der Aktivierung von Kohlendioxid auf der Oberfläche [103]. Szanyi et al. zeigten mittels FTIR-Studien, dass bei geringen OH-Konzentrationen – also höherer Calcinierungstemperatur deutlich weniger Hydrogencarbonate an der Oberfläche gebildet werden. Auch von Solimossy et al. wird aufgrund von FTIR-Spektren vermutet, dass zwar die Hydrierung von Kohlendioxid an den Metallpartikeln stattfindet, jedoch die Formiate sich ausschließlich auf dem Träger befinden [25]. Das wird durch DFT-Rechnungen untermauert, welche vorhersagen, dass Kohlendioxid bevorzugt an den Metall-Trägerübergängen adsorbiert [104]. Ebenso ist die Wechselwirkung von Kohlendioxid aus der Gasphase (oder solvatisiert) mit Edelmetallen aus der Platingruppe sehr schwach [105].

In der Literatur ist ein Mechanismus an einem Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator beschrieben [106, 102, 107]. Pan et al. sagen hingegen mittels DFT-Rechnung voraus, dass die Anwesenheit von Oberflächenhydroxylen eher eine Hydrierung zu Kohlenmonoxid begünstigt [102]. Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, trifft dies zumindest auf Ruthenium- und goldbasierte Systeme nicht zu [92, 45]. Der Mechanismus (siehe Abbildung 2.5) geht zunächst von einer Aktivierung des Kohlendioxids durch Adsorption in einer gewinkelten, teils geladenen Koordination aus. Dieses bildet dann am Übergang zwischen Träger und Aktivmetall oder am Träger alleine (Hydrogen-) Carbonate aus [25, 106, 108, 24, 109, 103]. Wobei der Wasserstoff von Hydroxylgruppen stammt, welcher immer wieder vom Wasserstoff aus der Lösung zur Verfügung gestellt werden muss. Das bidentat gebundene Carbonat lagert sich durch intramolekularen Wasserstofftransfer zum Formiat um, das Formiat ist zu diesem Zeitpunkt ebenfalls bidentat gebunden. Untersuchungen von Amenomiya zeigten, dass auch an reinem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Temperaturen > 300° C die Reaktion zum Formiat mit den vorhandenen Oberflächenhydroxylen stattfindet, jedoch mit einer deutlich höheren Aktivierungs-



**Abbildung 2.5:** Angenommener Mechanismus zur Hydrierung von Kohlendioxid an Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, modifiziert nach [102]. Erläuterungen siehe Text.

energie (93 vs. 18  $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ) [110, 25]. An reinem TiO<sub>2</sub> lässt sich ein solches Verhalten

---

jedoch nicht beobachten, somit kommt dem Aktivmetall auch beim Bereitstellen des ersten Wasserstoffatoms eine Schlüsselrolle zu [108]. Der zweite Hydrierschritt erfolgt mittels eines am Aktivmetall gebundenen Wasserstoffs und ist laut Peng et al. an Ni(111) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt [101]. Das nun über den Carboxylsauerstoff monodentat gebundene Formiat desorbiert anschließend vom Aktivmetall.

Die Bildung von Nebenprodukten setzt entweder direkt durch das Einschlagen eines alternativen Hydrierungsweges zu Kohlenmonoxid und Wasser [102] oder durch die Decarboxylierung des Formiats ein [108]. Aus dem gebildeten Kohlenmonoxid kann sich durch sukzessive Hydrierung Methan bilden [111]. Ausgehend vom Formiat kann sich auch Methanol bilden [112], auf beide Mechanismen wird im folgenden Abschnitt, auf Seite 22, noch einmal eingegangen.

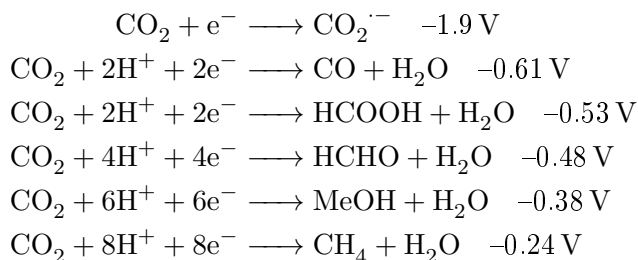
Die Hydrierung zu Kohlenmonoxid kann zu einer Blockierung der Aktivzentren am Ruthenium führen [113], wird jedoch von der Anwesenheit von Wasser und Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des Katalysators stark beeinflusst [114, 115]. So wird mehr Kohlenmonoxid adsorbiert, wenn Hydroxyle von der Oberfläche durch eine Vorbehandlung in Wasserstoff entfernt wurden. Aufgrund von Überlappungen in den auftretenden Spezies im vorgeschlagenen Mechanismus der Bildung von Ameisensäure und dem der *water-gas shift*-Reaktion liegt jedoch die Vermutung nahe, dass eine Vergiftung eine untergeordnete Rolle spielt [116]. Weiterhin beginnt bei Temperaturen größer 200° C an Ru(0001) die Zersetzung von Kohlenmonoxid zu Kohle [117], welche dann zu Methan weiterreagieren kann [111].

Eine Störung des beschriebenen Mechanismus' stellt die Anwesenheit von Aminen dar. Dies kann sich entweder durch eine teilweise Blockierung von Aktivzentren auf dem Metall und dem Träger äußern, oder durch eine Veränderung der elektronischen Eigenschaften des Aktivmetalls. Amine adsorbieren auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bevorzugt auf Lewis-sauren Zentren [118] und sorgen so indirekt für eine gesteigerte Selektivität der Hydrierung von Kohlendioxid, da die Zersetzung von Ameisensäure zu Kohlenmonoxid an eben jenen Zentren stattfindet [55]. Eine Bedeckung von Aktivzentren auf dem Metall führt entweder zu einer kompletten Vergiftung des Katalysators, oder zu einer Selektivitätssteigerung aufgrund eines Ensembleeffekts [119, 120]. Experimentell sind elektronische Einflüsse durch eine Veränderung (meist Absenkung) der Adsorptionenthalpie von z. B. Wasserstoff festzustellen [121]. Dieser sog. Ligandeneffekt sorgt aufgrund der stärker polarisierten Metall-Wasserstoffbindung für eine Selektivitätssteigerung [122]. Die stärkere Polarisierung hat eine stabilere Ausrichtung der zu hydrierenden Gruppe am Aktivzentrum zur Folge, sodass z. B. bei der Hydrierung von Alkinen an Lindlar-Katalysatoren bevorzugt *cis*-Alkene entstehen [123]. Eine weitere denkbare Möglichkeit ist die Ausbildung eines Films auf der Katalysatoroberfläche, bestehend aus den Addukten mit Kohlendioxid oder Ameisensäure. Somit können ähnliche Effekte auf die Selektivität und die Aktivität der Reaktion auftreten, wie sie bei SCILL-Systemen (*solid catalyst with ionic-liquid layer*) eine Rolle spielen. An solchen können nicht nur beide oben genannten Effekte auftreten, sondern auch eine Selektivitätssteigerung aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten von verschiedenen Produkten [124].

---

### 2.2.3.3 Weitere Methoden

Als weitere Hydrierungsmethoden sind elektro- und photochemische Verfahren, sowie die Synthese unter hydrothermalen Bedingungen zu nennen. Bei all diesen Verfahren spielt die Elektrochemie der Hydrierung von Kohlendioxid eine entscheidende Rolle. Im folgenden sind diverse Reaktionen von Kohlendioxid und die jeweiligen Standardpotentiale bei pH 7 angegeben [125].



Die Bildung des Radikalanions ist aufgrund des hohen Potentials auszuschließen, obwohl alle Mehrelektronentransfers eine kinetische Hemmung (hohe Überspannung) aufweisen und somit nur langsam ablaufen [126]. Die Protonen für die Reduktion müssen zusätzlich elektrochemisch, durch z. B. die Oxidation von Wasser, zur Verfügung gestellt werden, was die Komplexität des Systems erhöht.

Dennoch gelang Innocent et al. an einer Bleielektrode in alkalischer Lösung die Bildung von Ameisensäure mit einer faradayschen Effizienz von  $\sim 60\%$  [127].

Bei der photochemischen Reduktion muss weiterhin das Licht durch ein photosensitives Molekül, wie z. B. Eisen- oder Cobaltporphyrine, aufgenommen werden und das angeregte Metall mit Hilfe eines Donors durch Einelektronenreduktion gequenchet werden. In einem nachfolgenden Redoxzyklus wird Kohlendioxid von einem homogenen Katalysator, der aktiv für die Hydrierung ist, zu Ameisensäure reduziert [128]. Im Falle von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{CO})(\text{H})]^+$  als Katalysator muss der Zyklus zweimal durchlaufen werden, da zur Reduktion mit Ameisensäure als Produkt 2 Elektronen benötigt werden. Als Donor kommt oftmals Triethylamin zum Einsatz, welches im Verlauf der Reaktion verbraucht wird [129]. Werden die Elektronen mittels Halbleitern, wie  $\text{TiO}_2$ , GaP oder ZnO zur Verfügung gestellt, kommt erschwerend die schnelle Rekombination der Elektron-Löcher-Paare hinzu, sodass die Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion gering ist [130]. In der Literatur werden weiterhin auf  $\text{TiO}_2$  geträgerte Systeme (Rh, Zn, Co) sowie der Träger alleine als aktiv beschrieben [131, 132, 133].

Eine Synthese unter hydrothermalen Bedingungen benötigt neben einem leicht oxidierbaren Metall zur Reduktion des Kohlendioxids auch eine organische Komponente, welche die andere Hälfte des Redoxzyklus – die Reduktion des Metalls – übernimmt. Von Jin et al. wurde ein zweigeteilter Zyklus um Eisenpulver in Gegenwart von elementarem Kupferkatalysator entwickelt [134, 135]. Im ersten Schritt wird  $\text{NaHCO}_3$  bei  $200^\circ\text{C}$  zu Ameisensäure reduziert, das dabei entstandene  $\text{Fe}(\text{OH})_x$  anschließend mit Glycerin in alkalischer Lösung bei  $250^\circ\text{C}$  regeneriert. Sie erreichten dabei eine Ausbeute von knapp  $50\%$  an Ameisensäure, bei einer Reaktionszeit von 120 min und nahezu vollständige Rückgewinnung des Eisens.

---

#### 2.2.3.4 Vergleich der beschriebenen Methoden

Alle homogenen Katalysatoren sind bezüglich Aktivität und prinzipieller technischer Umsetzbarkeit, quantifiziert über die RZA, allen anderen Verfahren deutlich überlegen. Allerdings sind aufgrund der nicht trivialen Abtrennung von Produkt und Katalysator Verluste durch Produktzersetzung vorprogrammiert, denn jeder Katalysator, der die Bildung von Ameisensäure, fördert bereits bei einer Druckentspannung die Zersetzung [136]. Eine technische Synthese ist also nur mit einer leichten Katalysatorabtrennung möglich, welche durch die heterogene Katalyse per se gegeben ist. Dabei muss aber zwischen heterogenisierten Homogenkatalysatoren und „echten“ heterogenen Katalysatoren unterschieden werden: Erstere haben zwar den Vorteil der höheren Aktivität, sind jedoch deutlich aufwendiger in der Herstellung und oft instabil bei Luftkontakt im Gegensatz zu „echte“, heterogene Katalysatoren.

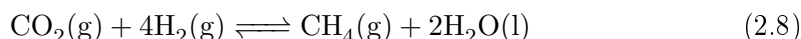
Alle elektrochemischen Varianten benötigen bei einer Umsetzung in großem Maßstab günstige Energiequellen, und große Mengen an teurem Membranmaterial. Photochemische Varianten sind noch sehr ineffizient, sodass eine großtechnische Umsetzung dieser Verfahren nicht rentabel ist.

Das ausgefallene Verfahren der Hydrothermalsynthese stellt wegen des hohen Reaktionsdrucks von 90 bar hohe Anforderungen an die verwendeten Materialien. Es erzeugt große Mengen an salzhaltigen Abwässern, u. a. aufgrund des alkalischen Mediums der Metallregenerierung. Weiterhin wird das disperse Metall im Verlauf der Reaktion komplett verbraucht und muss in einem externen Kreislauf wieder regeneriert werden, was zusätzliche Prozessschritte nötig macht.

#### 2.2.4 Weitere Hydrierungsprozesse

Aufgrund ähnlicher Oberflächenchemie sind die Methanisierung, die *reverse*-Water-Gas-shift Reaktion und die Methanolsynthese eng mit der Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure verknüpft. Aus diesem Grund werden sie hier gemeinsam beschrieben.

Im Gegensatz zur Bildung von Ameisensäure ist die Methanisierung, die exotherme und exergone Sabatier-Reaktion (Gleichung (2.8)), von Kohlendioxid thermodynamisch begünstigt. Sie wird in der Gasphase an Ruthenium-, Rhodium- und Nickelkatalysatoren bei 200–500° C durchgeführt [137, 138, 139].



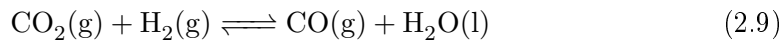
$$\Delta_{\text{R}}H = -252.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \Delta_{\text{R}}G = -130.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \Delta_{\text{R}}S = -410.3 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

Der Mechanismus der Methanisierung wird in der Literatur kontrovers diskutiert, wobei eine Carbonylspezies als Intermediat akzeptiert ist. Diese wird dann nach C–O-Bindungsbruch, Schritt für Schritt durch H-Anlagerung weiter reduziert [111]. Durch IR-Untersuchungen konnte weiterhin eine Beteiligung von Formiatspezies beim Einsatz von Ni/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>-Katalysatoren nachgewiesen werden [109]. Bradford et al. wiesen für diese Reaktion einen SMSI-Effekt (*strong-metal-support interaction*) nach, der Träger ist also aktiv am Mechanismus der Methanisierung beteiligt [138]. Sie begründen dies zum einen durch Versuche mit Katalysatoren, die bei verschiedenen



Temperaturen vorbehandelt werden, zum anderen durch verschiedene Aktivitätsabhängigkeiten vom d-Charakter der Aktivmetalle auf MgO und TiO<sub>2</sub>. Durch eine höhere Vorbehandlungstemperatur tritt der SMSI-Effekt auf, die Metallpartikel spreiten auf der Trägeroberfläche und zusätzlich findet eine Migration von Trägerfragmenten auf die Partikel statt. Dadurch werden nicht nur Aktivzentren verdeckt, sondern auch die elektronischen Eigenschaften des Metalls durch die stärkere Wechselwirkung mit dem Trägermaterial verändert.

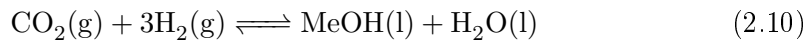
Die *reverse*-Water-Gas-shift Reaktion setzt aus Kohlendioxid den C1-Baustein Kohlenmonoxid frei (Gleichung (2.9)) und ermöglicht damit eine Ankopplung von Kohlendioxid via Synthesegaschemie an viele bereits bestehende Prozesse.



$$\Delta_{\text{R}}H = -2.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \Delta_{\text{R}}G = 20.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \Delta_{\text{R}}S = 197.7 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

Als aktive Katalysatoren erweisen sich Cu-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem Cu/Zn-Verhältnis von > 3 sowie platin- oder rutheniumbasierte Edelmetallkatalysatoren [140, 141]. Es wird diskutiert, ob der Mechanismus auch hier wiederum über eine Formiatspezies abläuft, aus welcher durch eine Decarboxylierungsreaktion an der Oberfläche Kohlenmonoxid und Wasser entstehen [142, 143, 144].

Bereits bei der konventionellen Methanolherstellung aus Syngas werden > 10 vol% Kohlendioxid zugesetzt, um die Energiebilanz und die Methanolausbeute zu verbessern [145, 146]. Die direkte Synthese aus Kohlendioxid und Wasserstoff (Gleichung (2.10)) setzt mit Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ähnliche Katalysatoren ein, wie der konventionelle Prozess [70, 71].



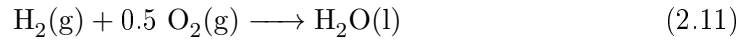
$$\Delta_{\text{R}}H = -131.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \Delta_{\text{R}}G = -9.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \Delta_{\text{R}}S = -409.1 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

Wie auch bei den vorangegangenen Hydrierungen wird in der Literatur diskutiert, ob Formiate die Schlüsselkomponenten sind [112].

Im Gegensatz zu den direkten Synthesen, geht die indirekte Methanolsynthese von einer zwei- oder mehrschrittigen Hydrierung von Kohlendioxid aus [16]. Dazu wird zuerst Kohlendioxid zu einem Intermediat, wie z. B. Methylformiat oder Dimethylcarbonat umgesetzt, welches anschließend weiter zu Methanol hydriert wird [147, 99]. Dadurch können die hohen Temperaturen (200–250° C) und Drücke (50–100 bar), welche für den direkten Prozess nötig sind, umgangen werden, da Intermediate mit günstigerer Thermodynamik gewählt werden können: So ist die freie Energie der Hydrierung von Methylformiat zu Methanol mit  $-36 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  deutlich günstiger als die der direkten Hydrierung [34]. Du et al. untersuchten die Hydrierung von Methylformiat an u. a. 20Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und erreichten damit bei 30 bar und einer Temperatur von 130° C nach 6 h reproduzierbar eine TON von knapp 1100, bei einem Umsatz > 90 % [148].

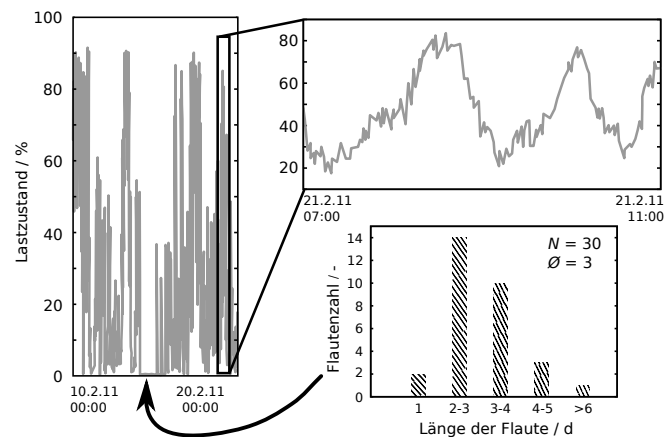
## 2.3 Ameisensäure als Energiespeicher

Die Verwendung von Wasserstoff als zukünftiger, klimafreundlicher<sup>2</sup> Energieträger gewinnt im Zuge der stetig zunehmenden Kohlendioxidemissionen an Bedeutung. Die Verbrennung von Wasserstoff zu Wasser,



mit einer Reaktionsenthalpie von  $290 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ , erfolgt zwar ohne jeglichen Kohlendioxid-ausstoß, entscheidend ist jedoch die Erzeugung des Wasserstoffes. Demnach steht für die Bereitstellung des Wasserstoffs nur die Option einer Elektrolyse mit erneuerbar erzeugtem Überschussstrom zur Verfügung, da beim herkömmlichen Herstellungsverfahren (*steam reforming*) große Mengen an Kohlendioxid erzeugt werden [64].

Stromüberschüsse sind nicht kontinuierlich vorhanden. Sie resultieren aus der nicht exakten Vorhersehbarkeit des Stromverbrauches und den starken Schwankungen des regenerativ erzeugten Stroms. Weiterhin unterliegt der regenerativ erzeugte Strom (z. B. aus Windkraftanlagen) extremen Fluktuationen von bis zu  $\sim 30\%$  der installierten Leistung (Größenordnungen von  $\sim 1 \frac{\text{MW}}{\text{s}}$  sind üblich) und kann auch bei Flauteperioden für mehrere Tage ganz ausbleiben (siehe Abbildung 2.6) [6]. Dies



**Abbildung 2.6:** Verdeutlichung der Dynamik des durch Windkraft erzeugten Stromes: Auslastungsschwankungen innerhalb von Stunden zwischen geringer und fast voller Auslastung. Weiterhin treten im Schnitt alle 12 Tage Flauten auf (Flautendaten: Gesamte 50 Hz-Regelzone, 2010) [6].

zeigt die Notwendigkeit einer ebenso dynamischen wie effizienten Speichermöglichkeit für den erzeugten Wasserstoff.

Bei der Wasserstoffspeicherung wird generell zwischen physikalischen und chemischen Methoden unterschieden [149, 150]. Eine Übersicht über die Speicherdichten ausgewählter Methoden, siehe Tabelle 2.3. Zu den physikalischen Methoden zählen die Komprimierung, Verflüssigung und Physisorption, wobei die Physisorption aufgrund langsamer Ad- und Desorption sowie der momentan noch nötigen, sehr niedrigen Betriebstemperatur ausscheidet. Auch die Verflüssigung hat den großen Nachteil, dass

<sup>2</sup>In Kontrast zu fossilen Energieträgern

**Tabelle 2.3:** Übersicht über die gravimetrischen Speicherdichten verschiedener Materialien (Daten aus [151, 150]).

| Medium                | Speicherdichte / wt% |
|-----------------------|----------------------|
| H <sub>2</sub>        | 100                  |
| HCOOH                 | 4.4                  |
| CH <sub>4</sub> , liq | 25                   |
| MeOH                  | 12                   |
| Aromaten <sup>a</sup> | 6                    |

<sup>a</sup>Am Beispiel von *N*-Ethylcarbazol

ständig eine Temperatur von  $-253^{\circ}\text{C}$  gehalten werden muss, es aber dennoch zu ständigen Verdunstungsverlusten kommt [151]. Die Speicherung durch Kompression hat wiederum den Nachteil, dass sie einen hohen Flächenbedarf hat, da die Speicherdichte begrenzt ist, ausserdem macht Wasserstoff unter hohem Druck anspruchsvollere Sicherheitsmaßnahmen nötig [152]. Zu den Möglichkeiten der chemischen Speicherung zählen u. a. Metallhydride [153], organische Stoffe wie Ameisensäure, Methanol, verschiedene Aromaten wie *N*-Ethylcarbazol oder auch Methan [154, 155, 156].

Von den beschriebenen Möglichkeiten werden die Dynamikanforderungen der regenerativen Energie von chemischen Speichermedien am besten erfüllt, da sie unter den richtigen Bedingungen keine Anlaufzeit<sup>3</sup> brauchen. Ebenso sind chemische Methoden bei den laufenden Kosten günstiger als Kompressions- oder Verflüssigungsspeicher. Auch wenn Ameisensäure nicht die beste Energiedichte aufweist, ist sie vielseitiger, da sie ebenfalls in hochreines Kohlenmonoxid zersetzt werden kann (siehe folgender Abschnitt). Die Energiespeicherung erfolgt in Form von Kreisprozessen, bestehend aus dem Hydrier- und Dehydrierschritt von Kohlendioxid und Ameisensäure, vorgeschlagen von Williams et al. oder auch von Wiener et al. [154, 157]. Der aus dem Prozess entnommene Wasserstoff kann dann entweder an anderer Stelle mittels Brennstoffzellen wieder in Strom umgewandelt werden oder direkt wieder im Kreisprozess eingesetzt werden. Aufgrund der guten Transportfähigkeit von Ameisensäure und deren Derivaten kann eine dezentrale Versorgung garantiert werden. Eine längerfristige Lagerfähigkeit ist jedoch nur bei Derivaten der Ameisensäure gegeben. Die reine Säure zerfällt selbst bei Raumtemperatur langsam zu Kohlenmonoxid und Wasser [11, 158].

Konkurierend zur Energiespeicherung in Form von Wasserstoff sind Akkumulatoren. Obwohl hier in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht wurden, sind die Lebensdauer und Energiedichte, verglichen mit einer chemischen Speicherung, noch immer gering [159]. Die Batterien können zwar Stromüberschüsse abfangen und so die Integration von erneuerbaren Energien in das Stromnetz fördern [63], die Nutzungsmöglichkeiten von Wasserstoff sind jedoch deutlich größer.

<sup>3</sup>Zumindest nicht im Sekundenbereich, wie für diese negative Regelenenergie gefordert.

---

## Kapitel 3

# Aufgabenstellung

Die Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure sorgt nicht nur für eine nachhaltigere Synthese von Ameisensäure, sondern damit auch für eine Erweiterung der Nutzungsmöglichkeiten von Kohlendioxid als C1-Baustein in der chemischen Synthese. Die Hydrierungsreaktion ist per se eine Gleichgewichtsreaktion, welche sich weit auf der Eduktseite befindet. Dieses auf thermodynamischen wie auch chemischen Wegen zu verschieben oder gar zu umgehen ist eine Herausforderung – weswegen die Ausbeuten und Reaktionsgeschwindigkeiten gering ausfallen.

Ausgehend von in der Literatur beschriebenen Reaktionsparametern [92] wird die Hydrierung in einem organischen Lösungsmittel, in Gegenwart von Aminen, in einem Rührautoklav untersucht; wobei der Gesamtdruck aus Gründen der besseren industriellen Umsetzbarkeit bei 50 bar festgesetzt wird. Im Rahmen dieser Arbeit muss zunächst eine sensible und stabile Analytik für sowohl flüssige als auch gasförmige Produkte evaluiert werden. Als nächster Schritt sollen aktive heterogene Katalysatoren für die Reaktion identifiziert und getestet werden, wobei der Fokus auf der Verwendung von Ruthenium als Aktivmetall liegt. Ist ein solcher gefunden, werden die vorher festgesetzten Prozessparameter variiert, um zum einen das Optimum zu finden und zum anderen, unterstützt von Infrarotspektroskopie in der Flüssigphase (ATR), weitere Rückschlüsse auf die Thermodynamik der Reaktion machen zu können. Mit Recyclingversuchen wird eine mögliche Desaktivierung des Katalysators untersucht und mittels optischer Spektroskopie (ICP-OES) ein mögliches Leaching des Aktivmetalls quantifiziert. So sollen Rückschlüsse auf die Stabilität des Katalysators getroffen werden. Ein weiterer Aspekt ist die Verringerung oder komplette Vermeidung von Aminen in der Reaktion, was durch den Einsatz verschiedener Lösungsmittel und Amine untersucht wird. Rückschlüsse auf den, auch in der Literatur beschriebenen, positiven Einfluss von Alkoholen [37] soll durch Infrarotspektroskopie (ATR) evaluiert werden.

Mit den erzielten Ergebnissen soll zur Entwicklung eines effektiven und nachhaltigen Verfahrens zur Herstellung von Ameisensäure aus Kohlendioxid beigetragen werden. Gerade die Vermeidung oder zumindest Verringerung des Einsatzes von Aminen in der Reaktion ist von hoher Bedeutung.

---

## Kapitel 4

# Material und Methoden

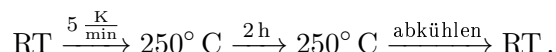
### 4.1 Verwendete Chemikalien

Eine Übersicht über alle verwendeten Chemikalien und Gase findet sich im Abschnitt A.1 auf Seite 92.

### 4.2 Katalysatoren

#### 4.2.1 Präparation

Die Rutheniumkatalysatoren werden mittels drei verschiedener Methoden hergestellt, *incipient wetness*-Methode, *pH*-kontrollierte Fällung und Sol-Gel-Methode. Alle verwendeten Träger werden, soweit nicht anders vermerkt, vorher bei 400° C für 2 h im Luftstrom calciniert. Nach Aufbringen des Metalls werden die Präkatalysatoren bei 100° C unter Atmosphärendruck getrocknet und danach im reinen Wasserstoffstrom nach folgendem Temperaturprogramm reduziert:



Sobald die Katalysatortemperatur unter 50° C gefallen ist, wird der Gasstrom auf Argon umgestellt, um den Wasserstoff zu verdrängen.

Der fertige Katalysator wird bis zur Benutzung in verschlossenen Gefäßen unter Luftatmosphäre gelagert, wobei die Lagerdauer aufgrund der geringen Herstellungsmengen im Bereich von meist unter einer Woche liegt<sup>1</sup>.

#### *Incipient wetness*-Methode

Bei dieser Methode wird von in Wasser gelösten Chloriden bzw. Nitrosylnitraten als Precursorverbindungen ausgegangen.

Dazu wird der Träger bei Raumtemperatur bis zur gerade einsetzenden Feuchte (d. h. bis Porenfüllung<sup>2</sup>) nach und nach mit kleinen Mengen Salzlösung benetzt. Die Konzentration der Salzlösung richtet sich nach der gewünschten Beladung.

---

<sup>1</sup>Ausnahmen sind Versuche zur Evaluation von Versuchsparametern wie z. B. verschiedener Lösungsmittel.

<sup>2</sup>Das Porenvolumen des Trägers wird vor der Synthese mit Wasser bestimmt.

---

## Fällungsmethode

Diese Methode macht sich die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den im Lösungsmittel gelösten Metallionen und dem Träger zunutze.

Der typische Ansatz orientiert sich an einer Synthese von Yamaguchi et al. [160], dazu werden 4 g des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 100 ml einer wässrigen RuCl<sub>3</sub>-Lösung mit der Konzentration  $8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  suspendiert. Anschließend wird der pH-Wert mit einem Titrator<sup>3</sup> durch Zugabe von 1 M NaOH-Lösung auf Werte zwischen 12 und 13 eingestellt und kontrolliert. Nach Rühren für 24 h bei Raumtemperatur wird der Präkatalysator abfiltriert und mit destilliertem Wasser solange gewaschen, bis keine Chloridionen mehr nachweisbar sind.

## Sol-Gel-Methode

Diese Präparationsmethode geht von der sauren Kondensation des Aluminiumalkoxids in Gegenwart des Metallsalzes aus.

In Anlehnung an eine Vorschrift nach Niwa et al. [161], werden in einem 50 ml Rundkolben 0.1 g ( $4.8 \cdot 10^{-4}$  mol) RuCl<sub>3</sub> in 3 ml Ethanol und 5 g (0.042 mol) Pinakol gelöst und für 30 min bei 65° C gerührt. Zu dieser Lösung werden langsam 9.29 g (0.038 mol) Aluminium-*tri-sec*-Butanolat zugegeben und weiter für 2 h gerührt. Um die Kondensation zu initiieren werden 15 ml Ethanol, welches mit 1.1 g destilliertem Wasser versetzt ist, zugetropft. Der entstandene Niederschlag wird über Nacht bei Raumtemperatur gealtert, anschließend abfiltriert und, abweichend von den anderen Methoden, im Vakuum bei 100° C für 24 h getrocknet.

### 4.2.2 Charakterisierung

#### 4.2.2.1 Messung der Metallbeladung

Die Beladung der Katalysatoren wird durch Messung des Emissionsspektrums bestimmt, welches durch Verdampfung in einem induktiven Plasma entsteht (ICP-OES).

Die Katalysatoren werden zunächst in einem Gemisch (1:1, volumetrisch) aus Königswasser und Flusssäure mit Hilfe eines Probenvorbereitungssystems<sup>4</sup> bei  $\sim 200^\circ \text{C}$  und  $\sim 60$  bar gelöst. Anschließend wird die Lösung mit Wasser auf 100 ml verdünnt und der Gehalt an Ruthenium mittels ICP-OES<sup>5</sup> bestimmt.

#### 4.2.2.2 Chemisorption

Die Messung der Chemisorption wird nach der Methode der Pulschemisorption durchgeführt, bei welcher die Reaktion des Systems auf eine wiederholte Störung gemessen wird. Der Katalysator wird in einem definierten Inertgasstrom wiederholt kurzen Pulsen mit chemisorbierbarem Gas ausgesetzt (Störungen), wobei die Oberfläche nach

---

<sup>3</sup>Metrohm AG, Titrino 718 STAT

<sup>4</sup>Anton Paar/Perkin Elmer, Multiwave

<sup>5</sup>Varian, 715-ES

und nach mit dem Pulsgas gesättigt wird. Dies äußert sich in der Zunahme der Peakfläche des Pulses im Ausgangssignal und ab Erreichen der Sättigung in einer konstanten (maximalen) Peakfläche. Die Stoffmenge an Gas pro Puls ist bekannt, so kann durch Summieren der Antworten (d.h. der Differenzen zwischen Sollfläche und tatsächlich im Ausgangssignal gefundener Fläche) die Gesamtmenge an adsorbiertem Pulsgas quantifiziert werden, welche wiederum über die Adsorptionsstöchiometrie mit der Stoffmenge des oberflächennahen Aktivmetalls korreliert. Diese Stöchiometriefaktoren sind z.T. als Literaturwerte vorhanden oder können durch alternative Messmethoden (TEM, Wasserstoff/Sauerstoff-Titration) bestimmt werden.

Aus der Stoffmenge an oberflächennahem Aktivmetall ( $n_{\text{OF}}$ ) und der vorher zu bestimmenden Gesamtmetallbeladung ( $n_{\text{total}}$ ) lässt sich die Dispersität ( $D$ ),

$$D = \frac{n_{\text{OF}}}{n_{\text{total}}} \quad (4.1)$$

berechnen. Ausgehend von den Daten für die Fläche ( $a_{\text{m}}$ ) eines Metallatoms und dem Volumen ( $v_{\text{m}}$ ) welches ein solches in einem Metallpartikel belegt, sowie der Dichte kann die spezifische Oberfläche des Aktivmetalls ( $S_{\text{sp}}$ ),

$$S_{\text{sp}} = D \frac{N_{\text{A}}}{M} a_{\text{m}} \quad (4.2)$$

berechnet werden. Die spezifische Oberfläche wird mit Hilfe der Summe aller Partikelflächen ( $\sum n_i A_i$ ) und der Summe aller Partikelmassen ( $\rho \sum n_i V_i$ ) berechnet. Hieraus wird durch Einsetzen des Mittelwertes der Oberflächenverteilung, unter Annahme von sphärischen Partikeln, ein Ausdruck für den Partikeldurchmesser ( $d$ )

$$d = \frac{6}{S_{\text{sp}} \rho} = 6 \frac{v_{\text{m}}}{a_{\text{m}}} \frac{1}{D} \quad (4.3)$$

erhalten [162].

Alle Chemisorptionsmessungen<sup>6</sup> werden unter isothermen Bedingungen mit Wasserstoff als Probenmolekül durchgeführt. Für die Messung wird die Probe auf 80° C aufgeheizt, um die Einlagerung von Wasserstoff unter der Oberfläche des Metallpartikels zu verhindern (*sub-surface species*) [163] und die Desorption von nicht fest chemisorbiertem Wasserstoff zu gewährleisten [164]. Um eine vollständig reduzierte und von möglichst allen störenden Verunreinigungen befreite Katalysatoroberfläche zu gewährleisten, werden alle Proben vor den Messungen (noch einmal) in reinem Wasserstoff mit einem Gasfluss von 20  $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$  reduziert (TPR, temperaturprogrammierte Reduktion).

$$30^\circ \text{ C} \xrightarrow{10 \frac{\text{K}}{\text{min}}} 300^\circ \text{ C} \xrightarrow{1 \text{ h}} 300^\circ \text{ C} \xrightarrow{\text{kühlen}} 30^\circ \text{ C}$$

Anschließend werden im Inertgasstrom, bei erhöhter Temperatur und einem Gasfluss von 30  $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ , alle Sondenmoleküle von der Oberfläche desorbiert (TPD, temperaturprogrammierte Desorption).

$$30^\circ \text{ C} \xrightarrow{10 \frac{\text{K}}{\text{min}}} 500^\circ \text{ C} \xrightarrow{1 \text{ h}} 500^\circ \text{ C} \xrightarrow{\text{kühlen}} 30^\circ \text{ C}$$

---

<sup>6</sup>Porotec GmbH, TPDRO 1100 Series

### 4.2.3 Verwendete Katalysatoren

Eine Übersicht über die verwendeten Katalysatoren und Trägermaterialien findet sich in Tabelle 4.1, alle gelisteten Katalysatoren sind durch eine *incipient wetness*-Methode hergestellt. Abweichende Herstellungsmethoden werden im Ergebnisteil explizit angegeben.

**Tabelle 4.1:** Verwendete Katalysatoren und Trägermaterialien.

| Träger                             | Modifikation                              | Hersteller         | Katalysator                             |
|------------------------------------|---|--------------------|---|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          | Alfa Aesar         | 5 Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AG |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          | Alfa Aesar         | diverse <sup>a</sup>                    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -KL | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y40753 | CRI Catalyst Leuna | 5 Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -KG |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -KA | α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y42643 | CRI Catalyst Leuna | 5 Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -KA |
| C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y37699 | CRI Catalyst Leuna | 5 Ru/C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
| C                                  | Farbruß, anoxidiert                       | Cabot              | 5 Ru/C                                  |
| TiO <sub>2</sub> -R                | Rutil                                     | Aldrich            | 5 Ru/TiO <sub>2</sub> -R                |
| TiO <sub>2</sub> -P                | 80/20: Anatas/Rutil, P25                  | Degussa            | 5 Ru/TiO <sub>2</sub> -P25              |
| TiO <sub>2</sub> -A                | Anatas                                    | Alfa Aesar         | 5 Ru/TiO <sub>2</sub> -A                |
| MgO                                | amorph                                    | Aldrich            | 5 Ru/MgO                                |
| SiO <sub>2</sub>                   | amorph, Aerosil 200                       | Degussa            | 5 Ru/SiO <sub>2</sub>                   |
| CeO <sub>2</sub>                   | amorph                                    | Aldrich            | 5 Ru/CeO <sub>2</sub>                   |
| ZnO                                | amorph                                    | Aldrich            | 5 Ru/ZnO                                |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | amorph                                    | Alfa Aesar         | 5 Ru/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     |

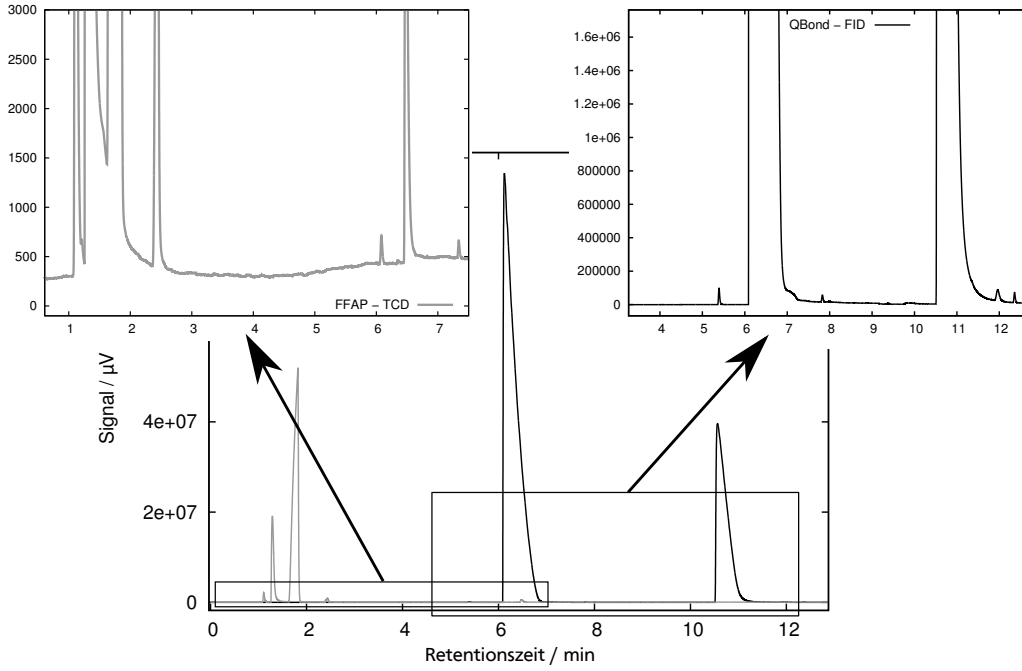
<sup>a</sup>verschiedene Metallbeladungen, Metalle usw.

## 4.3 Analytik

### 4.3.1 Gaschromatographie

Aufgrund der z. T. gegensätzlichen Stoffeigenschaften der im Reaktionsmedium vorhandenen Komponenten – Ethanol, Triethylamin, freie Ameisensäure, Ameisensäure-Amin-Addukt und Ethylformiat – kann die gaschromatographische Trennung und Quantifizierung nur durch eine spezielle Säulenkonfiguration garantiert werden (für ein Beispielchromatogramm siehe Abbildung 4.1). Der Gasstrom wird im Säulenofen direkt nach dem Injektor mit einem Glas-Y-Stück getrennt und auf 2 unterschiedliche Säulen geleitet, welche jeweils mit verschiedenen Detektoren verbunden sind. Die Methodenparameter für ein optimales Fläche/Höhe-Verhältnis ( $A/H$ ) des Ameisensäurepeaks sind im Anhang wiedergegeben (Tabelle A.2 auf Seite 94). Die Konzentrationen werden nicht indirekt über einen internen Standard bestimmt, sondern direkt mit den kalibrierten Flächen (siehe Abschnitt 5.1.2, auf Seite 44; Daten im Abschnitt A.5, auf Seite 97). Die Umsätze werden ausgehend von der Summen aller gebildeten Produktstoffmengen und der Differenz zur Eduktstoffmenge im Unterschuss berechnet (Gleichung (4.4)). Dieser Umweg ist nötig, da die beiden Edukte, Kohlendioxid und Wasserstoff, im Verlauf eines Versuches nicht beobachtet werden





**Abbildung 4.1:** Beispielchromatogramme mit der Zuordnung der Edukt- und Produkt-peaks; 1: Triethylamin, 2: Ethanol, 3: Wasser, 4: Ameisensäure, 5: Ethylformiat. Für Nebenprodukte und Verunreinigungen siehe Abschnitt 5.1.3.

können. Anhand von Wasserstoffverbrauchsdaten kann das Übereinstimmen der Größenordnung verifiziert werden, jedoch ist der Fehler der Verbrauchsdaten hoch (siehe Abbildung 4.6 im Abschnitt 4.4.3.3).

$$U_i(t) = \frac{n_{\text{H}_2/\text{CO}_2} - (n_0 - n_i(t))}{n_0} \quad (4.4)$$

Alle angegebenen Selektivitäten werden mittels der 100 %-Methode berechnet (Gleichung (4.5)). Dabei werden nur alle ab der Nullprobe (Probe direkt vor der Zugabe des Wasserstoffs) gebildeten, bekannten

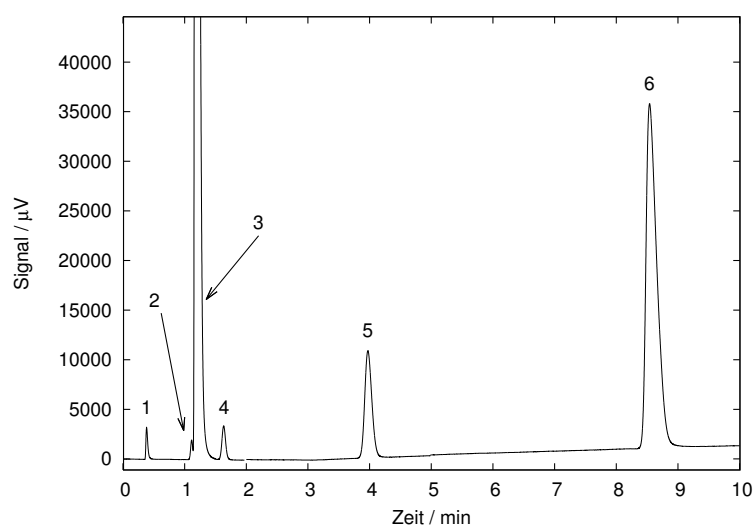
$$S_i^{100}(t) = \frac{\frac{n_i(t)}{|\nu_i|}}{\sum_{i \in P} \frac{(n_i(t) - n_{i,0})}{|\nu_i|}} \quad (4.5)$$

Produkte ( $i \in P$ ) gemessen. Das Auftreten von unbekannten Produkten und nicht berücksichtigte Stöchiometrien führt zu fehlerhaften Werten. Ein Vergleich mit der exakt berechneten Selektivität ist aus dem gleichen Grund wie beim Umsatz hier nicht möglich.

$$S_i(t) = \frac{\frac{n_i(t)}{|\nu_i|}}{\frac{(n_{\text{H}_2/\text{CO}_2}(t) - n_{\text{H}_2/\text{CO}_2,0})}{|\nu_{\text{H}_2/\text{CO}_2}|}} \quad (4.6)$$

Die Analytik der Gasphase am Ende der Reaktion erfolgt ebenfalls gaschromatographisch (Daten im Abschnitt A.2, auf Seite 94). Mit der verwendeten Säule ist es

möglich, Kohlenmonoxid von Argon, Stickstoff und Sauerstoff zu trennen (siehe Beispielchromatogramm, Abbildung 4.2). Die Probenaufgabe ist mittels Gasballon und einem Sechswegenventil mit Probenschleife realisiert; pro Versuch werden drei Messungen durchgeführt. Für die Edukte Wasserstoff und Kohlendioxid kann keine sinnvolle Kalibrierung erstellt werden. Zum einen ist der Wärmeleitfähigkeitsunterschied zwischen Wasserstoff und Helium als Trägergas zu gering, zum anderen verbleibt eine unbekannte Menge Kohlendioxid in der Lösung. Für die Nebenprodukte Kohlenmonoxid und Methan werden mit Prüfgasen<sup>7</sup> Kalibrierungen erstellt.



**Abbildung 4.2:** Beispielchromatogramm mit der Zuordnung der Gaspeaks; 1: Wasserstoff, 2: Argon, 3: Stickstoff und Sauerstoff, 4: Kohlenmonoxid, 5: Methan, 6: Kohlendioxid.

#### 4.3.2 Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie

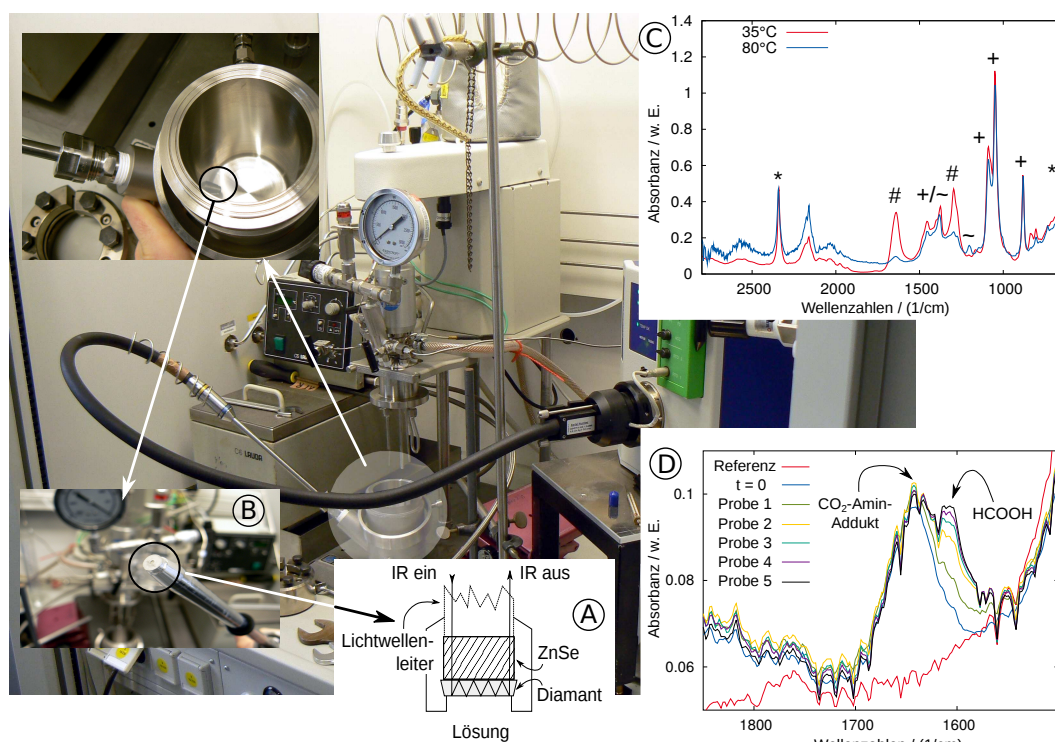
Die Untersuchungen mittels Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie (GC-MS) dienen neben der Identifikation von Nebenprodukten und Verunreinigungen, auch zur Verifizierung der Bildung von Ethylformiat, wobei gleichzeitig die Aminkonzentration bei Versuchen in reinem Ethanol bestimmt wird. Desweiteren zur Überprüfung der Bildung von Methanol bei Katalysatoren mit dem Trägermaterial  $\text{TiO}_2$ .

Es werden zwei verschiedene Säulenkonfigurationen verwendet: Bei der Konzentrationsbestimmung und der Verifizierung von Ethylformiat kommt eine WAX-Säule zum Einsatz, bei der Identifikation von Nebenprodukten und des möglichen Methanols eine Kombination aus QBond- und Leersäule (Parameter siehe Abschnitt A.6, auf Seite 102). Die Leersäule ist hinter die QBond-Säule geschaltet, damit das Vakuum im Detektor bestehen bleibt und keine Partikel hineingelangen. Die resultierenden Chromatogramme (für Beispiele siehe Abschnitt 5.1.3 auf Seite 44) entsprechen, in der Reihenfolge der Peaks, dem FID-Signal einer normalen gaschromatographischen Messung.

<sup>7</sup>Kohlenmonoxid: 1.3 vol% in Stickstoff, Methan: 0.1 vol% in Luft

### 4.3.3 Infrarotspektroskopie

Aufgrund der hohen Absorbanz von Flüssigkeiten für Licht im Infrarotbereich können Infrarotspektren in flüssiger Phase nur durch eine spezielle Technik, die sogenannte Infrarotspektroskopie von abgeschwächten Totalreflexionen (*attenuated-total-reflectance-infrared spectroscopy*, ATR-IR) gemessen werden. Dazu wird das physikalische Phänomen der evaneszenten Welle ausgenutzt: Durch einen mit dem zu untersuchenden Medium in Kontakt stehenden Diamanten<sup>8</sup> wird die Infrarotstrahlung in der Art geleitet, dass mehrfach an der Grenzfläche zum Medium Totalreflexionen auftreten (siehe Abbildung 4.3, a). An diesen Reflexionsstellen kann – in einem Be-



**Abbildung 4.3:** Erläuterungen zur ATR-IR, im Hintergrund der Aufbau des Reaktors mit Details, a) Skizze zum Messprinzip, b) Messsonde, c und d) Beispielspektren (Peakzuordnung; \*: gelöstes CO<sub>2</sub>, #: CO<sub>2</sub>-Amin-Addukt, +: Ethanol, ~: NEt<sub>3</sub>).

reich von wenigen Mikrometern – das Spektrum des umgebenden Mediums gemessen werden. Damit *in-situ* unter Reaktionsbedingungen gemessen werden kann, ist die druck- und temperaturstabile Messsonde über einen flexiblen Lichtwellenleiter mit dem eigentlichen Spektrometer verbunden (Abbildung 4.3, b). Die Messparameter für die Messungen sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Die Banden der organischen Reinstoffe werden durch Referenzspektren identifiziert (Abbildung 4.3, c), die Zuordnung der entsprechenden Schwingungen findet sich in Abschnitt A.7 auf Seite 103. Kohlendioxid und Ameisensäure bilden mit Triethylamin Komplexe bzw. ionische Flüssigkeiten, deren Banden störend überlappen. Die

<sup>8</sup>Das dahinterliegende Zinkselenid dient als Stabilisierung der dünnen Diamantschicht.

**Tabelle 4.2:** Messparameter der ATR-IR.

| Wert               | Parameter                       |
|--------------------|---------------------------------|
| Spektrometer       | Mettler Toledo ReactIR 45m      |
| Lichtwellenleiter  | Silberhalogenid, 9.5 mm * 1.5 m |
| Sonde              | DiComp (Diamant)                |
| Messbereich        | 2800–650 $\frac{1}{\text{cm}}$  |
| Messrate           | 1 Spektrum pro minute           |
| Auflösung          | 8 $\frac{1}{\text{cm}}$         |
| Scans pro Spektrum | 256                             |
| Apodisierung       | Happ-Genzel                     |
| Software           | iC IR, Version 4.0.641.3        |

Verbindung zwischen Kohlendioxid und Triethylamin ist jedoch bei Reaktionstemperatur nicht stabil, was eine Kalibrierung unter Reaktionsbedingungen nötig macht. Hierzu wird unter Druck die fragliche Komponente sukzessive zugegeben und die Veränderung beobachtet (siehe Abschnitt 4.4.3.4, auf Seite 39). Zur Verfolgung der Ameisensäurebildung wird die Streckschwingung von  $\text{CO}_2^-$  der ionischen Flüssigkeit bei  $1606 \frac{1}{\text{cm}}$  herangezogen (Peakfläche zur Basislinie zwischen  $1620$  und  $1595 \frac{1}{\text{cm}}$ ).

## 4.4 Hydrierversuche

### 4.4.1 Allgemein

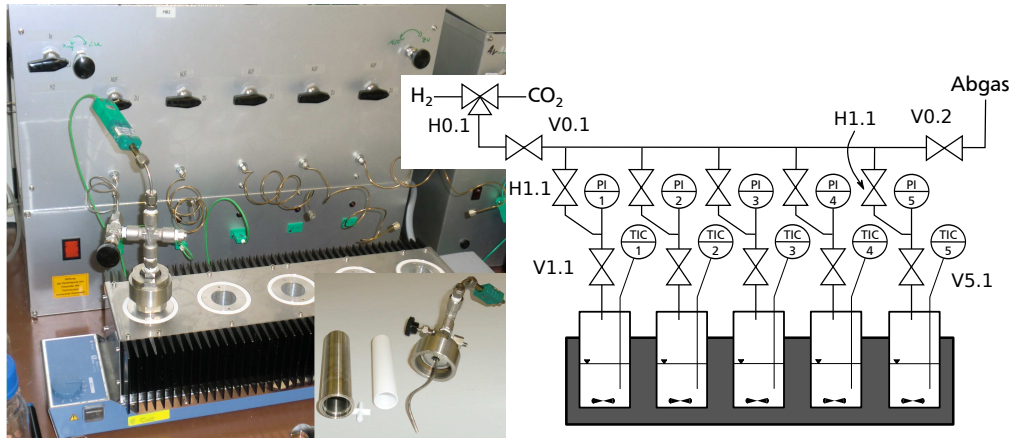
Es werden drei verschiedene Rührautoklavensysteme verwendet: Für die Evaluierung der Einflüsse der molaren Eduktverhältnisse und der Druckabhängigkeit, ein System aus fünf gleichzeitig betreibbaren Reaktoren<sup>9</sup>, sowie für alle anderen Untersuchungen zwei größere Rührautoklaven<sup>10</sup>. An einem dieser beiden lässt sich seitlich eine Messsonde zur Aufnahme von ATR-IR-Spektren anschließen (siehe Abbildung 4.3 im vorigen und Abbildung 4.5 im folgenden Abschnitt).

### 4.4.2 Aufbau

Der Aufbau des fünffach-Minirührautoklavensystems (Multibatch) besteht aus drei Teilen: Der Regeleinheit inkl. der Gasversorgung (siehe Abbildung 4.4, im Aluminiumgehäuse), dem Heizblock mit Magnetrührwerk, in welchen die Reaktoren eingesteckt werden und der EDV zur Aufzeichnung der Druck-/Temperaturdaten, sowie zur Steuerung der Temperatur. Der Betrieb der Reaktoren erfolgt im Batchbetrieb, die Analysen der Proben vor und nach der Reaktion erfolgen *off-line*, mittels Gaschromatographie. Die Dosierung von Kohlendioxid wird über zeitkontrollierte Zugabe bei einem bestimmten Vordruck realisiert, das eingetragene Kohlendioxid dann

<sup>9</sup>Steuerung und Rührautoklaven im Hause gefertigt (nominales Volumen: jeweils 50 ml)

<sup>10</sup>Parr instrument Co., Modell 4561 (nominales Volumen: 300 ml) inkl. der Steuereinheit 4848 mit Temperatur- und Drehzahlregelung

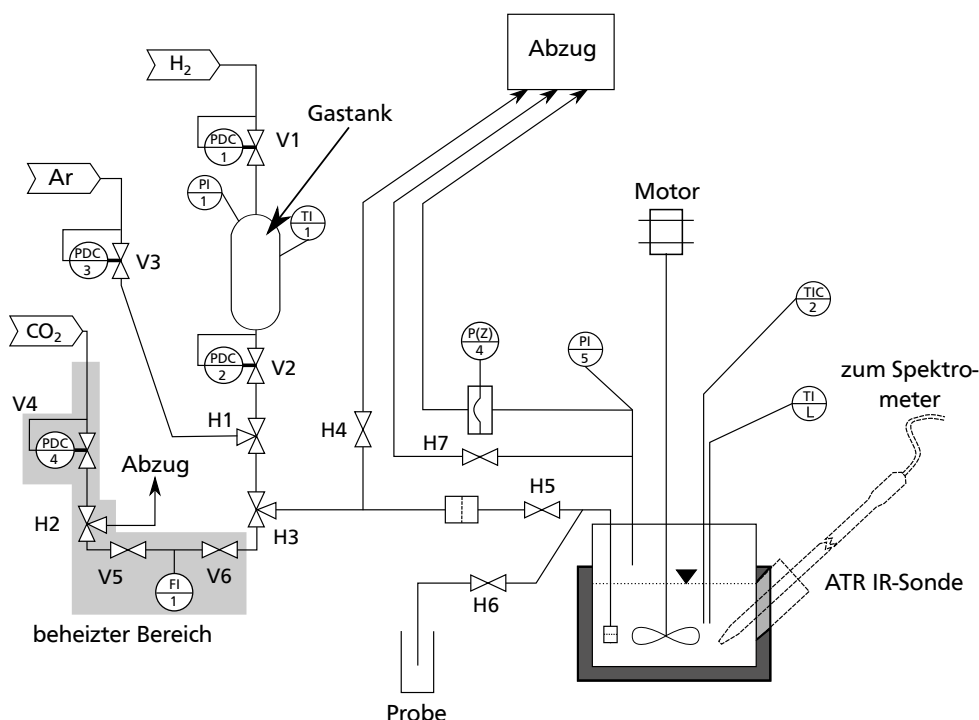


**Abbildung 4.4:** Aufbau und Fließbild des fünffach-Reaktorsystems. Die Steuerungselektronik, die Zuleitungen inkl. den Druckaufnehmern befinden sich im Aluminiumgehäuse.

gewogen. Die Menge an Wasserstoff wird über den Differenzdruck zwischen Kohlendioxidgleichgewichtsdruck und Reaktionsdruck mittels idealem Gasgesetz bestimmt. Als medienberührendes Material kommt der Edelstahl SS316 zum Einsatz. Dieser ist gegenüber der geringen Ameisensäurekonzentration, welche in der kurzen Reaktionszeit entsteht, stabil. Desweiteren liegt ein Überschuss an Amin vor, welches die Säure abfängt.

Die beiden anderen Rührautoklaven (siehe Abbildung 4.5) werden im Semibatchbetrieb betrieben, es besteht die Möglichkeit, während der Versuchslaufzeit, gefilterte, flüssige Proben zu entnehmen und diese *off-line* mittels Gaschromatographie zu analysieren. Nach jeder Probennahme wird der Druckverlust durch die Zugabe von Wasserstoff wieder ausgeglichen. Die Parameter für die Versuche, Druck und Temperatur, werden manuell eingestellt, jedoch im Verlauf des Versuchs mittels EDV aufgezeichnet. Die Dosierung von Hochdruck-Kohlendioxid in den Rührautoklav erfolgt über eine Kombination aus einem Massenflussmessgerät (MFI) und zwei Nadelventilen<sup>11</sup>. Diese gesamte Einheit, inklusive des Druckminderers, wird elektrisch auf  $\sim 50^\circ\text{C}$  beheizt, um eine Phasenänderung des Kohlendioxids zu verhindern. Die Daten des MFI werden per EDV aufgezeichnet und automatisch integriert, um die zugegebene Stoffmenge zu erhalten. Die Regelung des Volumenstroms und der Gesamtstoffmenge erfolgt manuell am Nadelventil, das dem MFI nachgeschaltet ist. Die zugegebene Menge an Wasserstoff wird über die Stoffmengendifferenz am vorgeschalteten Gastank bestimmt. Als medienberührendes Material kommt hier der Edelstahl Hastelloy<sup>TM</sup> C zum Einsatz, welcher inert gegenüber Ameisensäure in beliebiger Konzentration ist.

<sup>11</sup>Das Ventil vor dem MFI dient lediglich dazu, den Sensor vor Beschädigung durch hohe Druckstöße zu schützen.



**Abbildung 4.5:** Fließbild der verwendeten Versuchsanlage. Der seitliche Einlass der ATR-IR-Sonde ist gestrichelt eingezeichnet.

### 4.4.3 Vorversuche

#### 4.4.3.1 Dichtheit des Rührautoklaven

Die Dichtheit der gesamten Apparatur wird über die Messung des Stoffmengenverlustes an Wasserstoff bei Reaktionsdruck, über einen mehrere Stunden langen Zeitraum bei bekannter, möglichst konstanter Temperatur bestimmt. Beispielhafte Daten sind in Tabelle 4.3 zu finden. Der kumulierte Verlust ist größer, als die bei einem typischen Versuch insgesamt gebildete Ameisensäurestoffmenge, somit sind die Werte für die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit jedoch stark fehlerbehaftet.

**Tabelle 4.3:** Daten zur Verifizierung der Dichtheit.

|                            | Messdatum  | Zeitraum / h | Verlust / $\frac{\mu\text{mol}}{\text{s}}$ |
|----------------------------|------------|--------------|--|
| Gastank                    | 11.02.2013 | ~13          | 0.89                                       |
| Rührautoklav               | 12.09.2013 | ~14          | 0.02                                       |
| Rührautoklav mit ATR-Sonde | 02.10.2013 | ~5           | < 0.02                                     |
| Multibatch                 | 23.05.2011 | ~3           | < 0.002                                    |

Diese Messungen werden jeweils für den Gastank und den Rührautoklav in bestimmten Zeitabständen wiederholt, um eine ständige Dichtheit der Apparatur zu gewährleisten.

#### 4.4.3.2 Eduktverhältnisse

Um zu gewährleisten, dass bei Messungen mit unterschiedlicher Reaktionstemperatur das molare Verhältnis zwischen beiden Edukten gleich bleibt, wird der Gleichgewichtsdruck von Kohlendioxid über dem Ethanol-Amin-Gemisch bei verschiedenen Temperaturen evaluiert. Dazu wird zunächst der Überdruck im Reaktor bei verschiedenen vorgelegten Kohlendioxidstoffmengen (0.06–0.6 mol) bei verschiedenen Temperaturen (50–160° C) aufgezeichnet. An diese Werte wird eine polynome Funktion zweiten Grades in Abhängigkeit von der Temperatur und der Stoffmenge angefitet (Daten siehe Abschnitt A.10 auf Seite 106).

$$p_{\text{CO}_2}(T, n_{\text{CO}_2}) = 3.1692 \cdot 10^{-4} \frac{\text{bar}}{\text{K}^2} T^2 - 1.4423 \cdot 10^{-3} \frac{\text{bar}}{\text{K}} T - 38.1901 \frac{\text{bar}}{n_{\text{CO}_2}^2} n_{\text{CO}_2}^2 + 115.166 \frac{\text{bar}}{n_{\text{CO}_2}} n_{\text{CO}_2} - 40.4615 \text{ bar} \quad (4.7)$$

Der Wasserstoffdruck wird durch die Zustandsgleichung nach SOAVE-REDLICH-KWONG beschrieben,

$$p_{\text{H}_2, \text{SRK}} = \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a\alpha(T)}{V_m(V_m + b)}, \text{ wobei} \quad (4.8)$$

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}, \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} \text{ und}$$

$$\alpha(T) = \left( 1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2) \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \text{ sowie}$$

$$T_c = 32.938 \text{ K}, \quad p_c = 1.2838 \cdot 10^6 \text{ Pa}, \quad \omega = -0.218.$$

Die kritischen Daten für Wasserstoff werden Multiflash<sup>TM</sup> entnommen [165]. Das Gasvolumen über der Flüssigphase während einer Reaktion wird mit 170 ml angesetzt. Mit dem vorgegebenen Gesamtdruck, dem molaren Eduktverhältnis zwischen Kohlendioxid und Wasserstoff bei Reaktionstemperatur,

$$p_{\text{ges}}(T, n_{\text{H}_2}) = p_{\text{H}_2, \text{SRK}} + p_{\text{CO}_2}(T, (2 \cdot n_{\text{H}_2})) = 50 \quad (4.9)$$

$$\frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{H}_2}} = 2$$

sowie der Annahme, dass sich der zugegebene Wasserstoff nur wenig in der Flüssigphase löst, lassen sich die benötigten Stoffmengen mittels numerischer Lösung von Gleichung (4.9) unter Berücksichtigung der Gleichungen (4.7) und (4.8) bestimmen.

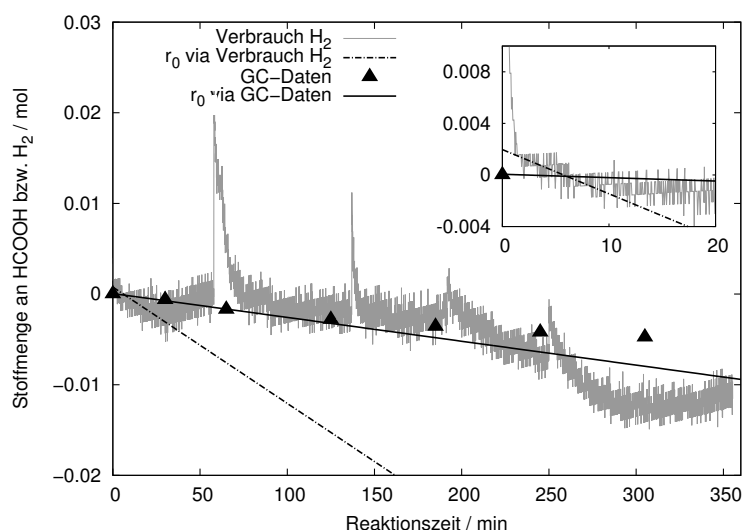
#### 4.4.3.3 Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten

Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit beschreibt die initiale Bildungsrate der Produkte einer Reaktion. Sie kann unabhängig von der Kinetik der Reaktion im Bereich kleiner Umsätze durch eine lineare Abhängigkeit beschrieben werden. Im verwendeten Versuchsaufbau gibt es 3 Möglichkeiten der Bestimmung:

- Gaschromatographische Daten für Ameisensäure,

- Messung des Wasserstoffverbrauchs oder
- der Verlauf der Ameisensäurebandenfläche anhand der ATR-IR.

Die ersten beiden Messverfahren sind für die hier vorliegenden geringen Reaktionsgeschwindigkeiten nicht genau genug. Die gaschromatographischen Daten weisen eine zu geringe zeitliche Auflösung auf und die Größenordnung des Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses der Stoffmenge aus dem Wasserstoffverbrauch liegt im Bereich der insgesamt gebildeten Ameisensäure. In Abbildung 4.6 werden beide Verfahren verglichen. Über die verbrauchte Wasserstoffstoffmenge ist die gebildete (negative) Ameisensäurestoffmenge gelegt, zusammen mit den beiden Regressionen zur Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten. Die durch die Probennahmen verursachten Störungen sind im Verlauf der Messwerte für die Wasserstoffmenge deutlich sichtbar. Eine Gegenüberstellung der verschiedenen Geschwindigkeiten und der betrachteten



**Abbildung 4.6:** Vergleich der Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit entweder aus dem Verbrauch der Wasserstoffstoffmenge im Tank oder gaschromatographischen Daten für Ameisensäure (Störungen aufgrund von Probennahmen). Oben rechts ist der Anfangsbereich der Reaktion als Vergrößerung dargestellt.

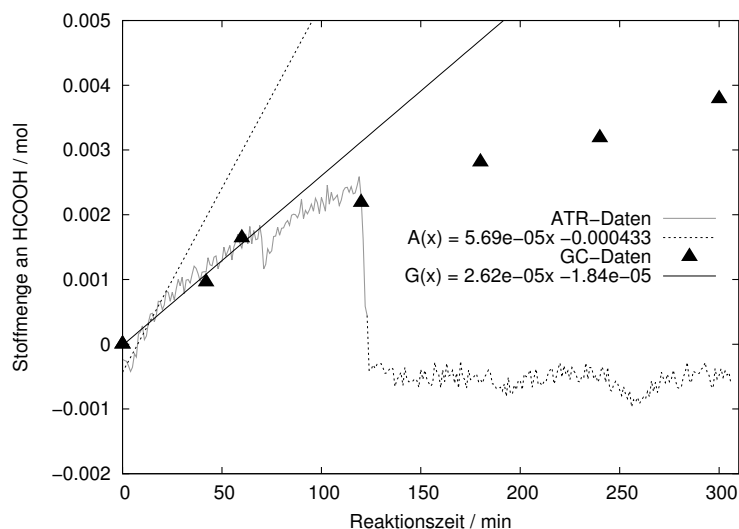
Messzeiträume findet sich in Tabelle 4.4.

**Tabelle 4.4:** Vergleich der Methoden zur Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (am Beispiel von VB105 und VA012). Der Fehler für den Wert aus Gaschromatographiedaten ist aus beiden Versuchen gemittelt.

| Messmethode          | Zeitraum / min | Punkte / - | $r_0$ / $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$ | Fehler / % |
|----------------------|----------------|------------|--|------------|
| HCOOH via GC         | 60             | 3          | 1.6                                    | ~9         |
| Wasserstoffverbrauch | 18             | ~350       | -7.7                                   | 6.5        |
| HCOOH via ATR-IR     | 15             | 16         | 3.4                                    | 13.5       |



So wird auf die störungsfreie Messmethode mittels ATR-IR zurückgegriffen (Abbildung 4.7), mit dem Nachteil, dass die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit nur für



**Abbildung 4.7:** Vergleich der Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit entweder aus den Messwerten der ATR-IR oder gaschromatographischen Daten. Ab 120 min verhinderte bei diesem Versuch ein Gerätedefekt die weitere Aufnahme von hochaufgelösten Spektren (gestrichelter Bereich).

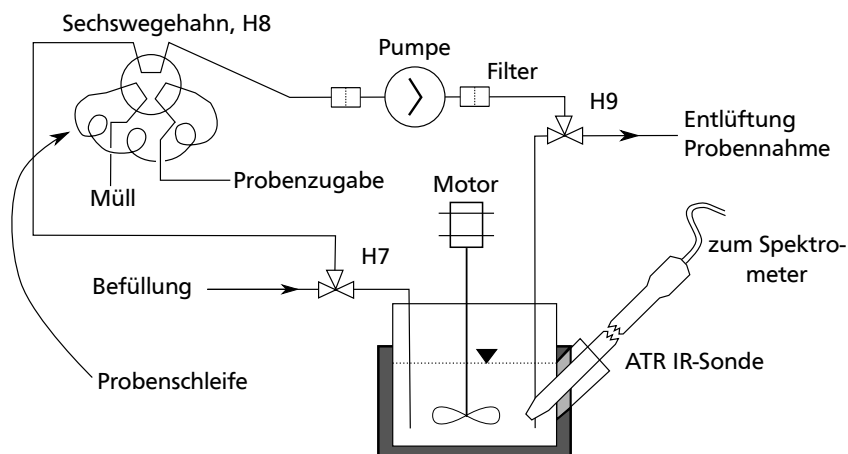
Versuche mit ATR-IR zur Verfügung steht. In dieser Abbildung sind die Konzentrationsdaten aus der Gaschromatographie und der ATR-IR übereinandergelegt, mit den zugehörigen Regressionen zur Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit.

#### 4.4.3.4 Kalibrationen

**ATR-IR** Die Bandenfläche der Ameisensäure wird unter Reaktionsbedingungen mit Hilfe eines externen Kreislages<sup>12</sup> kalibriert. Dieser besteht aus einer Zahnringpumpe, einem Sechsweghahn zur Aufgabe der reinen Ameisensäure und zwei Dreiweghähnen zur Spülung des Kreislages sowie zur Probenentnahme (Abbildung 4.8). Die Probenschleife hat ein Volumen von  $50 \mu\text{l}$ , was beim eingesetzten Lösungsvolumen im Reaktor einer Minimalkonzentration von  $0.009 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  entspricht.

Die Erfassung der Kalibrationsdaten erfolgt wie ein regulärer Hydrierversuch ohne Katalysator. Der externe Kreislauf wird zuerst mit dem Ethanol-Amin-Gemisch gespült, anschließend werden 150 ml Lösung durch den Kreislauf in den bereits mit Argon gespülten Reaktor gepumpt. Die Konzentration an Ameisensäure wird durch sukzessive Zugabe bis auf knapp  $0.12 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  erhöht und jeweils zusätzlich per gaschromatographischer Messung verifiziert. Weiterhin werden Standards verschiedener Ameisensäurekonzentrationen im Reaktionsmedium angesetzt und diese bei Reaktionsbedingungen mittels ATR-IR und Gaschromatographie vermessen.

<sup>12</sup>HNP Mikrosysteme GmbH, Mikrozahlringpumpe mzt<sup>®</sup>-7255; Valco Instruments Co Inst., Sechsweghahn mit manueller Umschaltung (Modell: 6WE, Material: Edelstahl SS316)



**Abbildung 4.8:** Aufbau der Vorrichtung zur Eindosierung von reiner Ameisensäure in den Reaktor bei Reaktionsbedingungen. Der Übersichtlichkeit halber sind die Regelelemente und die Gaszuführung nicht gezeigt.

**Gaschromatographie** Alle Produkte und Nebenprodukte – soweit bekannt – werden mit Verdünnungsreihen kalibriert. Die Daten hierzu finden sich im Abschnitt A.5, auf Seite 97.

**Kohlendioxiddosierung** Zur Kalibration der Kohlendioxidmenge beim fünffach-Reaktorsystem, wird bei verschiedenen Kohlendioxidvordrücken (5–50 bar) unterschiedlich lang (10–50 s) zudosiert. Die in den Reaktor eingebrachte Kohlendioxidmenge wird durch Auswiegen bestimmt und damit eine Kalibration in Abhängigkeit von Vordruck und Dosierungsdauer erstellt. Das Dosiersystem des 300 ml Autoklaven wird mittels externem Durchflussmesser kalibriert (Kalibrationsdaten zu beiden Dosiermethoden finden sich im Abschnitt A.8 respektive A.9, ab Seite 105).

#### 4.4.4 Durchführung

##### 4.4.4.1 Hydrierversuche im Multibatch

Die Experimente im Multibatch haben alle eine Reaktionsdauer von 120 min, Proben werden davor (Einbauprobe) und nach den Reaktionen genommen (Ausbauprobe). Als Versuchslösung werden jeweils 11 ml eines 4:1-Gemisches bestehend aus Ethanol und Triethylamin in den Rührautoklaven angesetzt. Vor der Zugabe von jeweils 50 mg Katalysator wird 1 ml Einbauprobe entnommen und via *off-line* Gaschromatographie untersucht. Sodann werden die Reaktoren unter Rühren (840 rpm) mit 10 bar Argon beaufschlagt, nach 2 min wieder entspannt und so alle Luft aus dem System entfernt<sup>13</sup>. Die Zugabe der entsprechenden Menge Kohlendioxid erfolgt nach Einstellung des gewünschten Vordrucks mit Hilfe eines freibleibenden Reaktors. Sobald die Reaktionstemperatur erreicht ist, wird durch die Zugabe von Wasserstoff die Reaktion gestartet. Nach Ende der Reaktion werden die Reaktoren von der Gasversorgung getrennt und in verschlossenem Zustand in einem Wasserbad abgekühlt.

<sup>13</sup>Mehrfache Spülvorgänge tragen zuviel Reaktionsmedium aus.

---

Nach vollständigem Erkalten der Reaktoren werden sie ins Abgas entspannt und die Ausbauprobe genommen (Entfernen des Katalysators durch Zentrifugieren).

#### 4.4.4.2 Hydrierversuche in den 300 ml Rührautoklaven

Für einen typischen Versuch werden 150 ml eines 4:1-Gemisches bestehend aus Ethanol und Triethylamin in das Reaktionsgefäß eingefüllt. Nach Entnahme der Einbauprobe von 1 ml, wird 1 g Katalysator zugegeben. Der Rührautoklav wird sodann, unter Rühren bei 500 rpm, mit 10 bar Argon beaufschlagt, nach 2 min wieder entspannt und so alle Luft aus dem System entfernt. Anschließend wird über die vorgeheizte und gespülte Kohlendioxid dosiereinrichtung bei einer Drehzahl von 1000 rpm solange mit einem Volumenstrom von  $800 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$  zudosiert, bis eine Stoffmenge von 0.24 mol erreicht ist. Der Druck steigt dabei auf  $\sim 12$  bar und die Temperatur der Flüssigkeit erhöht sich aufgrund der Adduktbildung zwischen Kohlendioxid und Amin auf  $\sim 30^\circ \text{C}$ . Nach anschließend erfolgter Aufheizung des Rührautoklavs auf  $100^\circ \text{C}$  (Reaktionstemperatur) wird 1 ml Probe (Nullprobe) entnommen, danach werden 0.12 mol Wasserstoff aus dem Gastank zugegeben: Dies markiert den Startpunkt der Reaktion. Alle weiteren Proben werden zuerst nach 30 und 60 min, dann stündlich genommen. Nach einer Versuchsdauer von mindestens 240 min wird das Reaktionsmedium durch Kühlen mit Wasser auf Raumtemperatur gebracht und die gesamte Gasphase zur gaschromatographischen Analyse entnommen. Sobald der Rührautoklav vollständig entspannt ist, wird der benutzte Katalysator abfiltriert und  $\sim 20$  ml der Lösung für etwaige Analysen aufgehoben.

---

## Kapitel 5

# Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Analytik

#### 5.1.1 Allgemein

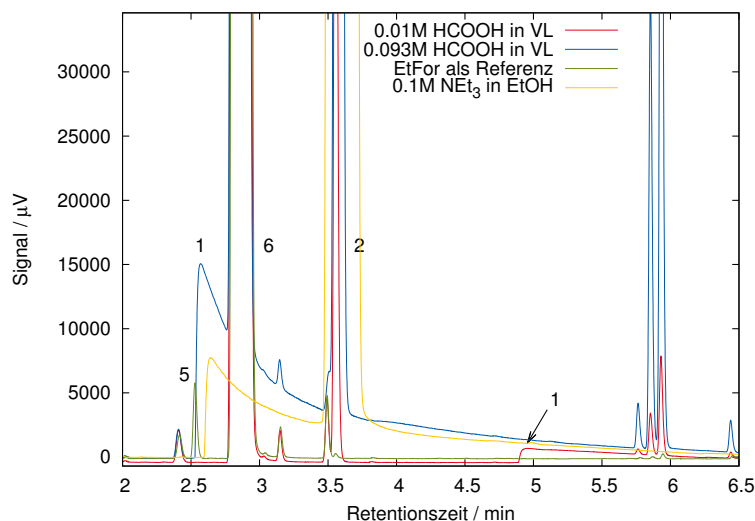
Das Reaktionsmedium setzt sich aus einem Lösungsmittel, meist Ethanol und einem Amin, meist Triethylamin, zusammen. Dazu kommen im Verlauf der Reaktion das Edukt Kohlendioxid und die Produkte Ameisensäure und Ethylformiat. Diese Zusammensetzung macht die Komplexität des Gemisches deutlich, da fast alle Komponenten miteinander interagieren können, z. B. durch Säure-Base-Reaktionen oder Veresterungen. Weiterhin muss die Analytik, um den geringen Umsätzen der Reaktion gerecht zu werden, eine hohe Genauigkeit aufweisen. Dazu werden sowohl spektroskopische als auch chromatographische Methoden getestet, welche sich aber nur zum Teil als gangbar herausstellen. Die gestellten Anforderungen können nur durch Gaschromatographie und ATR-IR erfüllt werden. Desweiteren wird die GC-MS eingesetzt, um Ethylformiat und Methanol zu identifizieren und damit deren Bildung zu verifizieren.

#### 5.1.2 Gaschromatographie

Im Folgenden ist die Konfiguration und Methode für eine Trennung des Reaktionsgemisches mittels Gaschromatographie beschrieben. Generell kann bei einer Trennung in der Gasphase nicht zwischen Ameisensäure-Amin-Addukt und freier Säure unterschieden werden, wie Messungen von der freien Säure in THF und in Gegenwart von Triethylamin zeigen. Die Annahme, dass das Addukt bei der Verdampfung zerfällt trifft entweder nicht zu oder das Addukt bildet sich beim Eintritt in die Säule (aufgrund der geringeren Temperatur) erneut. Auf WAX-Säulen<sup>1</sup> resultiert die Analyse von Ameisensäure-Amin-Addukten in einem stark durch tailing überlagerten Chromatogramm (siehe Abbildung 5.1). Einen ähnlichen Verlauf weist ein Chromatogramm von  $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  Triethylamin in Ethanol auf, wenn die Säule mit sauren Gruppen belegt ist und eine sehr starke Wechselwirkung der Aminmoleküle mit der Säulenoberfläche stattfindet. Dies bestätigt indirekt, dass auf der Säule freie Ameisensäure vorliegen muss.

---

<sup>1</sup>Agilent, DB-WAX, 25 m, 0.25 mm ID, 0.25  $\mu\text{m}$



**Abbildung 5.1:** Verdeutlichung der Neubildung des Addukts. Die angesetzte Lösung (VL= Versuchslösung: Ethanol-Amin-Gemisch) wird mit Tetrahydrofuran verdünnt; 1: Triethylamin, 2: Ethanol, 5: Ethylformiat, 6: Tetrahydrofuran.

Die entwickelte Konfiguration besteht aus zwei direkt nach dem Injektor parallel geschalteten Säulen mit vollständig unterschiedlichen Trenneigenschaften (für eine Abbildung des Aufbaus siehe Anhang A.2, auf Seite 94). Bei der einen Säule handelt es sich um eine spezielle Säule für Säurenanalytik (BGB-FFAP<sup>2</sup>; FFAP: *free fatty acid phase*), auf welcher eine Trennung aufgrund von Polaritäten stattfindet und ist an den Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) des Gaschromatographen angeschlossen. Die an den Flammenionisationsdetektor (FID) angeschlossene Säule ist eine Rt-Q-Bond<sup>3</sup>, eine stabilere Weiterentwicklung der herkömmlichen, größentrennenden PLOT-Säulen (*porous layer open tubular*). Mittels diesen Aufbaus ist es möglich alle erwarteten Produkte (Ameisensäure, Ethylformiat und Wasser) quantitativ und ohne Störung durch große Mengen an Triethylamin zu detektieren, für ein Beispielchromatogramm siehe Abschnitt 4.1, auf Seite 31. Die Nachweisgrenzen für Ameisensäure und Ethylformiat liegen bei  $1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  und  $1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  (Kalibrationsdaten im Anhang A.5 auf Seite 97).

Für einen Belastungstest der Konfiguration wird  $\sim 20$  mal ein Gemisch aus Reaktionsmedium mit  $0.13 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  Ameisensäure und  $0.06 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  Ethylformiat hintereinander eingespritzt. Der Test verläuft positiv, die Abweichungen der Werte für die Flächen und das Fläche/Höhe-Verhältnis überschreiten lediglich bei Wasser 5%. (siehe Tabelle 5.1, Rohdaten im Anhang A.3 auf Seite 95). Der einzig zu beobachtende Trend ist ein Sinken des Fläche/Höhe-Verhältnisses von Triethylamin, d. h. eine Verbesserung der Peakform. Alle anderen Daten streuen lediglich um den Mittelwert, somit ist dieses Analysensystem tauglich. Wie sich später zeigt, ist diese Konfiguration nicht nur auf die Kombination aus Ethanol und Triethylamin beschränkt, sondern es können auch andere Amin/Lösungsmittelkombinationen analysiert werden (siehe

<sup>2</sup>BGB-FFAP, 30 m, 0.25 mm ID, 0.25  $\mu\text{m}$ , weitere Daten im Anhang A.2, auf Seite 94

<sup>3</sup>Restek, Q-Bond, 30 m, 0.53 mm ID, 0.20  $\mu\text{m}$ , weitere Daten im Anhang A.2, auf Seite 94

**Tabelle 5.1:** Ergebnisse des Belastungstests;  $A/H$ : Verhältnis zwischen Peakfläche und -höhe, als Wert für die Peakform.

| $A/H$                  | Mittelwert<br>/<br>$\frac{\mu\text{V}\cdot\text{min}}{\mu\text{V}}$ | Std. Abw.<br>/<br>$\frac{\mu\text{V}\cdot\text{min}}{\mu\text{V}}$ | Fehler<br>/<br>% |
|------------------------|---|--|------------------|
| EtOH, FID              | 7.881   | 0.045  | 0.57             |
| EtFor                  | 2.079   | 0.015  | 0.70             |
| NEt <sub>3</sub> , FID | 7.116   | 0.025  | 0.36             |
| NEt <sub>3</sub> , TCD | 5.252   | 0.123  | 2.35             |
| EtOH, TCD              | 2.147   | 0.019  | 0.89             |
| H <sub>2</sub> O       | 2.719   | 0.205  | 7.54             |
| HCOOH                  | 2.798   | 0.146  | 5.23             |
| Fläche                 |   |  |                  |
| EtFor                  | 424492.667  | 8289.042   | 1.95             |
| H <sub>2</sub> O       | 834.000   | 94.810   | 11.37            |
| HCOOH                  | 1863.500  | 104.474  | 5.61             |

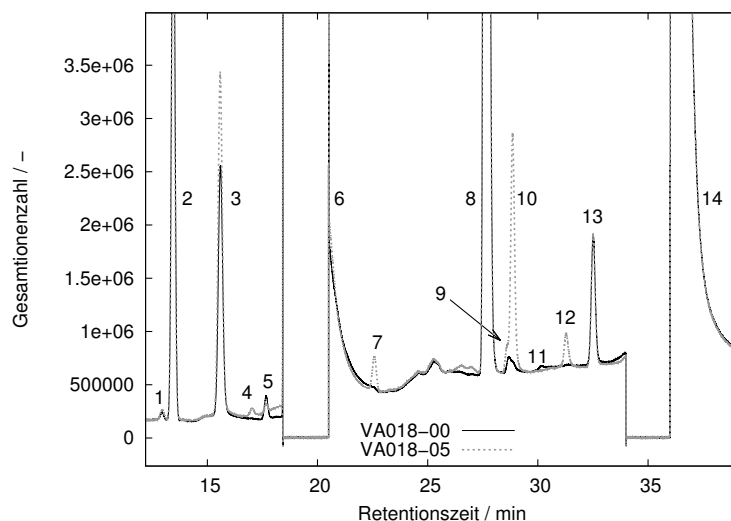
Abschnitt 5.4.2 auf Seite 59).

Die Verwendung eines internen Standards ist aufgrund der Beeinflussung der geringen Aktivität der Reaktion nicht möglich. Es werden verschiedene externe Standards auf ihre Tauglichkeit getestet (siehe Anhang A.4 auf Seite 97). Diese dürfen weder zu hochmolekular sein (Verbleib auf der Säule) noch mit einer anderen Komponente im System reagieren (keine Amine, Säuren, Ester oder Alkohole). Weiterhin soll die Peakfläche des Standards die der beobachteten Komponenten nicht um mehrere Größenordnungen überschreiten. Von den getesteten Substanzen erfüllt 1,4-Dioxan die ersten beiden Kriterien und überlagert keine in einem Versuch auftretenden Komponenten. Allerdings ist ein Zugabevolumen von  $< 5 \mu\text{l}$  nötig, damit die Peakflächen entsprechend klein sind.

Der Messfehler des Zugabevolumens liegt mit  $> 2\%$  in der Größenordnung der Analytik [166]. Der Einsatz eines externen Standards verbessert die Genauigkeit der Analytik nicht.

### 5.1.3 GC-MS

Neben der positiven Verifizierung von Ethylformiat und Methanol, können die in Abbildung 5.2 zugewiesenen Nebenprodukte und Verunreinigungen identifiziert werden. Es zeigt sich, dass die Peaks für 1- und 2-Butanol während der Reaktionszeit zunehmen, das Vergällungsmittel 2-Butanon also in kleinen Mengen hydriert wird. Desweiteren bildet sich beim Aufheizen des Ethanols Acetaldehyd, welches dann beim Reaktionsstart wieder hydriert wird. Das Aldehyd ist bereits im eingesetzten Alkohol in Spuren vorhanden und bildet sich unabhängig vom Vorhandensein von Amin bzw. Katalysator. Dies deutet an, dass das Spülen mit einmal 10 bar Argon nicht ausreicht, um alle Luft aus dem System zu vertreiben. Da sich die Menge an gebildetem Acetaldehyd im Spurenbereich bewegt, ist der Einfluss der Restluft zu vernachlässigen.



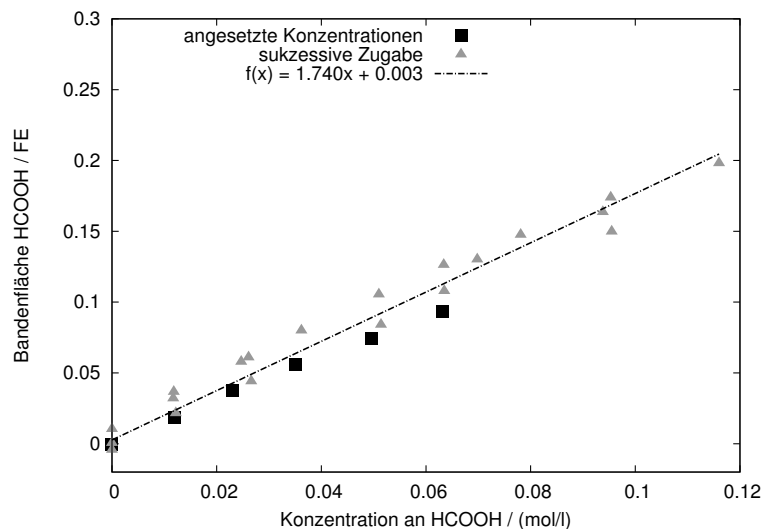
**Abbildung 5.2:** Beispielchromatogramm zur Identifikation der Nebenprodukte und Verunreinigungen. Alle Verunreinigungen oder Produkte von Nebenreaktionen sind mit einem \* gekennzeichnet; 1: Stickstoff, 2: Kohlendioxid, 3: Wasser, 4: Methanol, 5: Acetaldehyd\*, 6: Ethanol, 7: Ethylformiat, 8: 2-Butanon, 9: Essigsäure\*, 10:  $\pm$ -2-Butanol\*, 11: 2-Butenal\*, 12: 1-Butanol\*, 13: 3-Methyl-2-Butanon\*, 14: Triethylamin, Retentionszeit > 45 min: 6-Methyl-3-Heptanon\*.

#### 5.1.4 ATR-IR

Die Kalibration der ATR-IR anhand der Fläche der Carboxylatbande bei  $1606 \frac{1}{\text{cm}}$  erfolgt zum einen über die sukzessive Zugabe von Ameisensäure in das Ethanol-Amin-Gemisch bei Reaktionsbedingungen, zum anderen über definierte Standards (siehe Abbildung 5.3). Zur Definition des Nullpunktes ( $0 \text{ FE} \equiv 0 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ), wird bei Zugabe des Wasserstoffes ein Referenzspektrum aufgenommen, welches von allen folgenden Spektren subtrahiert wird. Bei den Standardlösungen ist dieses Vorgehen nicht möglich, da bei Wasserstoffzugabe die vorliegende Bandenfläche  $> 0 \text{ FE}$  ist, also kein Referenzspektrum aufgezeichnet werden kann. Dies wird durch ein, aus mehreren anderen Versuchen gemitteltes, Referenzspektrum ersetzt. Dafür werden von Versuchen mit übereinstimmenden Reaktionsbedingungen bei erreichter Reaktionstemperatur vor der Wasserstoffzugabe mehrere Spektren ausgewählt und diese gemittelt.

Durch Zudosierungsversuche bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck kann gezeigt werden, dass die Bildung von Ethylformiat bis zu einer Konzentration von  $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  ebenfalls über die Beobachtung der Carboxylatbande bei  $1606 \frac{1}{\text{cm}}$  beobachtet werden kann (siehe Abschnitt 5.4.1, auf Seite 59).

Mittels der ATR-IR-Spektroskopie ist es neben der Verlaufsbeobachtung und der Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten auch möglich, Informationen über die Interaktionen der einzelnen Komponenten im Reaktionsmedium untereinander zu erhalten. Diese lassen sich – insofern keine neuen Banden auftreten – durch Bandenverschiebungen in den Differenzspektren festmachen.



**Abbildung 5.3:** Messwerte und Regression zur Kalibration der Ameisensäure-Amin-Addukt-Bandenfläche, durch sukzessive Zugabe von Ameisensäure und angesetzten Standards.

## 5.2 Katalysatorevaluierung

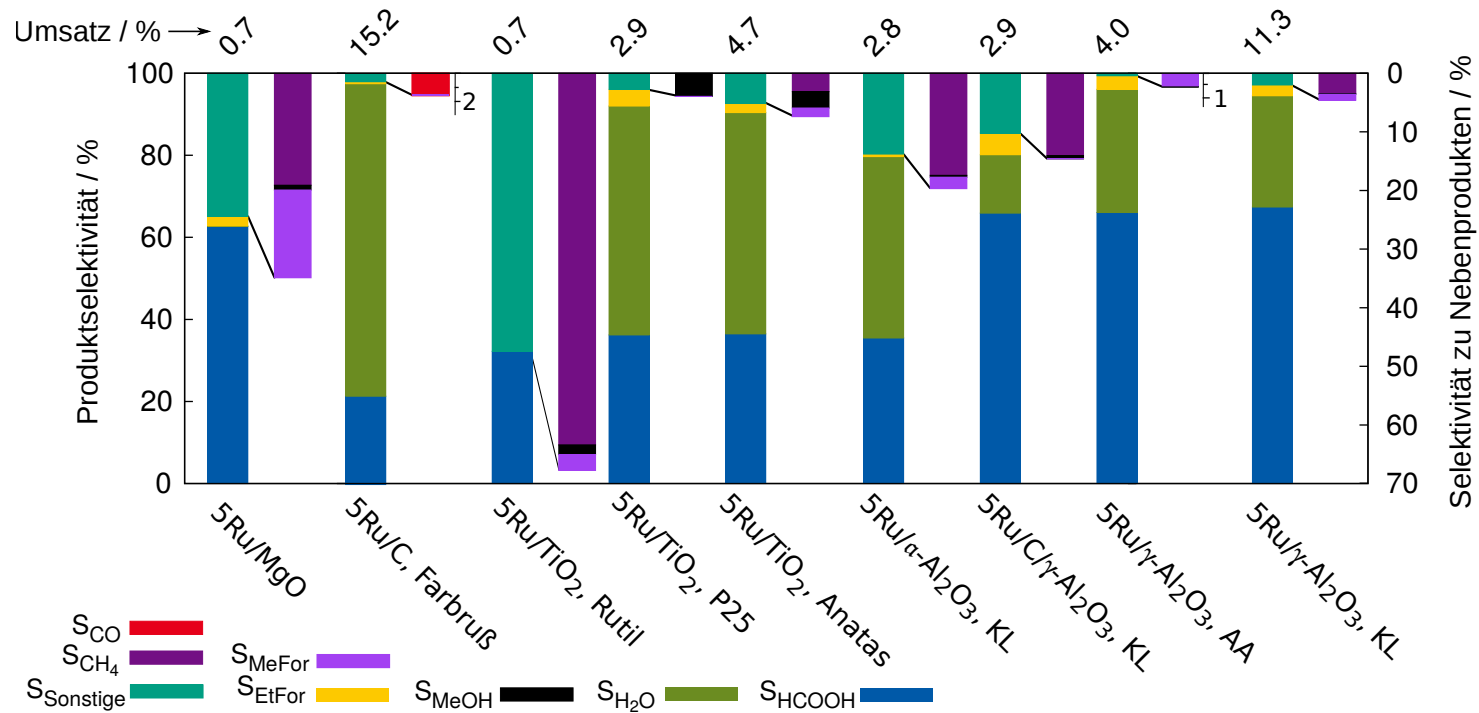
### 5.2.1 Aktivmetalle

In der Literatur werden hauptsächlich die Edelmetalle Kupfer, Gold, Palladium und Ruthenium als aktiv für die Hydrierung zu Ameisensäure beschrieben [97, 45, 98, 92]. Von mir werden Übergangsmetalle Ruthenium, Cobalt und Kupfer, geträgert auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , auf ihre Aktivität hin untersucht. Dabei kann lediglich bei der Verwendung von Rutheniumkatalysatoren eine Aktivität hinsichtlich der Bildung von Ameisensäure nachgewiesen werden. Es werden nach der Bestätigung der Aktivität von Rutheniumkatalysatoren keine weiteren Metalle evaluiert, da Rutheniumkomplexe in der homogenen Katalyse gut erforscht sind [85, 37] und die Aktivität in heterogenen Systemen höher liegt als die der anderen Edelmetalle.

### 5.2.2 Trägermaterialien

Es werden verschiedene Arten von Trägern getestet, basische und amphotere Oxide ( $\text{MgO}$ ,  $\alpha\text{-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), Oxide mit Defektstrukturen (verschiedenes  $\text{TiO}_2$ ) und Farbruß. Saure Träger werden aufgrund der bevorzugt stattfindenden Zersetzung von Ameisensäure vermieden [19, 21].  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{MgO}$  sind primär aufgrund des hohen Kohlendioxidadsorptionsvermögens gute Kandidaten als geeignete Träger. Solymosi et al. untersuchten Rhodiumkatalysatoren dieser drei Trägermaterialien mittels IR-Spektroskopie und stellten bei allen eine vergleichbar hohe Bildung von Formiat Spezies auf der Oberfläche, in einer Wasserstoff/Kohlendioxid-Atmosphäre, fest [25]. Die von  $\text{MgO}$  über  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu  $\text{TiO}_2$  hin zunehmende M–O-Bindungsstärke, welche aussagt, dass an  $\text{MgO}$  die Carbonate am stärksten gebunden sind [167], hat also auf die Formiatbildung keinen signifikanten Einfluss. Ebenso

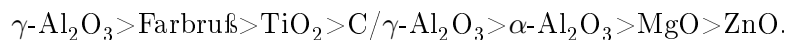




**Abbildung 5.4:** Vergleich verschiedener Träger, mit Angabe des Umsatzes am oberen Rand des Graphs. Reaktionsbedingungen:  $p_{\text{rkt}} = 50 \text{ bar}$ ,  $T_{\text{rkt}} = 100^\circ \text{ C}$ ,  $n_{\text{CO}_2} : n_{\text{H}_2} = 1.5 : 1$ ,  $t_{\text{rkt}} = 240 \text{ min}$ .

scheint die an MgO geringere Hydroxylgruppendichte keine Rolle zu spielen [94], was in sofern auffällig ist, da der in der Literatur vorgeschlagene Mechanismus direkt von der Menge der Hydroxylgruppen abhängig ist [100, 101, 102, 103].

Für die Aktivität bezüglich der Hydrierung zu Ameisensäure wird folgende Abfolge gefunden (siehe Abbildung 5.4):



Die Träger  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und Farbruß erweisen sich als aktivste Träger, was gut mit der hohen Dichte an Hydroxylgruppen auf der Oberfläche erklärt werden kann. Die höchste Aktivität bei der Hydrierung von Kohlendioxid zeigt der auf anoxidiertem<sup>4</sup> Farbruß geträgerte Katalysator. Dabei wird zwar ein Umsatz von 15 % erreicht, jedoch nur eine geringe Selektivität von 22 % bezüglich Ameisensäure. Der starke Zerfall der Ameisensäure wird an den großen Mengen an Wasser und Kohlenmonoxid deutlich, die gebildet werden. Beide auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  basierenden Systeme sind bezüglich der Ameisensäurebildung mit 60 % wesentlich selektiver, erreichen jedoch nicht den Umsatz des kohlebasierten Katalysators. Mit 5 Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -KG wird ein Umsatz von 11 % erreicht, mit 5 Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AG lediglich 4 %. Eine ähnlich hohe Selektivität wird lediglich von dem nur wenig aktiven Trägermaterial MgO erreicht. Eine Kombination beider Eigenschaften, der hohen Aktivität des Farbruß' und der hohen Selektivität des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , durch den Träger C/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  gelingt nicht. Die Katalysatoren mit den beiden anderen vorgeschlagenen Trägermaterialien,  $\text{TiO}_2$  und MgO, sind wesentlich weniger aktiv. Alle mit  $\text{TiO}_2$  geträgerten Katalysatoren erreichen nur Selektivitäten bzgl. Ameisensäure von  $\sim 30\%$ . Von den eingesetzten Modifikationen wird mit Anatas eine höhere Produktausbeute erreicht, der von 5 Ru/ $\text{TiO}_2$ -A erreichte Umsatz ist mit 5 Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AG vergleichbar. Eine Auffälligkeit dieser Katalysatoren ist die Bildung von quantifizierbaren Mengen an Methanol (siehe folgender Unterabschnitt, auf Seite 51). Weiterhin findet an 5 Ru/ $\text{TiO}_2$ -R mit einer sehr hohen Selektivität von 60 % eine Methanisierungsreaktion statt. Noch geringer ist die Aktivität der  $\alpha$ -Modifikation von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es wird zwar auch ein Umsatz von knapp 3 % erreicht, jedoch nur bei einer Selektivität bzgl. Ameisensäure von unter 40 %. Das Trägermaterial MgO ist zwar nur gering aktiv, aber die Wasserbildung ist so gering, dass die Mengen kaum quantifiziert werden können.

Aus der Literatur ist der Einfluss der BET-Oberfläche und der Hydroxylgruppendichte auf die Kohlendioxidhydrierung bekannt [92], wird hier aber nur in groben Zügen gefunden. So ist zwar eine hohe Hydroxylgruppendichte generell günstig, führt aber nicht zwangsläufig zu hoher Aktivität. Die Dichten von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und P25 sind völlig unterschiedlich (Daten siehe Tabelle 5.2), dennoch weisen sie etwa die gleiche Aktivität zur Bildung von Ameisensäure auf. Die verschiedenen Ameisensäureausbeuten, welche von den getesteten  $\text{TiO}_2$ -Materialien erreicht werden, können allerdings mit Hilfe der Hydroxylgruppendichten erklärt werden: Für Anatas liegt die Dichte mit Werten zwischen 18 und  $28 \frac{\text{mmol OH}}{\text{m}^2}$  deutlich höher als die von Rutil mit  $\sim 17 \frac{\text{mmol OH}}{\text{m}^2}$  [94, 174]. Die zwischen den beiden reinen Modifikationen liegende Aktivität des Mischoxids P25 kann nicht nur durch den bei  $\sim 80\%$  liegenden Anteil

<sup>4</sup>im Luftstrom, bei 500° C

**Tabelle 5.2:** Daten zu den verwendeten Trägermaterialien (Referenzen  $A_{\text{BET}}$ : [168, 169, 170, 171, 172, 173],  $N_{\text{OH}}$ : [94, 174, 175],  $Q_{\text{Ads},\text{NH}_3}$ : [176, 177],  $Q_{\text{Ads},\text{CO}_2}$ : [176, 178], M–O: [167]).

| Träger                             | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $A_{\text{BET}}$<br>/ $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ | $N_{\text{OH}}$<br>/ $\frac{\mu\text{mol OH}}{\text{m}^2}$ | $Q_{\text{Ads},\text{NH}_3}$<br>/ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ | $Q_{\text{Ads},\text{CO}_2}$<br>/ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ | M–O<br>/ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ |
|------------------------------------|---------------------------|---|--|--|--|---|
| SiO <sub>2</sub>                   | 0                         | 180   | $\sim 12$  | 40   | 10   | 3300                                    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AG | 2.4                       | 134   | 32   | 150  | 80   | 1300                                    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -KG | 6.8                       | 234   | –  | –  | –  | –                                       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -KA | 0.8                       | 14  | – <sup>a</sup>   | –  | 70   | –                                       |
| C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1.7                       | 177   | –  | –  | –  | –                                       |
| Farbruß                            | 3.3                       | >1000   | >30  | 100  | 30   | –                                       |
| TiO <sub>2</sub> -A                | 1.4                       | 40  | >20  | 125  | 75   | –                                       |
| TiO <sub>2</sub> -R                | 0.2                       | <20   | 18   | –  | 71   | –                                       |
| TiO <sub>2</sub> -P25              | 0.9                       | 43  | >20  | 140  | 40   | 2000                                    |
| MgO                                | 0.5                       | <20   | –  | 30   | 120  | 640                                     |
| ZnO                                | 0.3                       | –   | 22   | 130  | 130  | 1000                                    |
| CeO <sub>2</sub>                   | 0                         | <5  | –  | 70   | 140  | –                                       |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0                         | <5  | –  | 30   | 125  | –                                       |

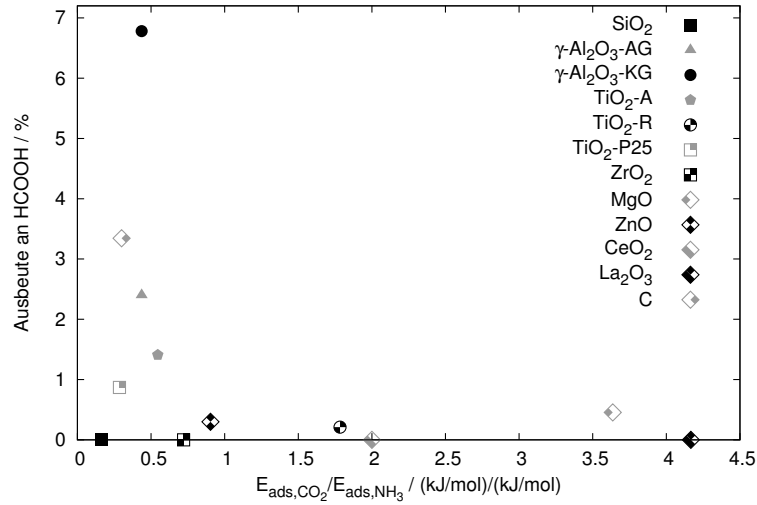
<sup>a</sup>deutlich geringer als von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

an Anatas im Oxid erklärt werden, sondern auch durch die höhere Adsorptionsfähigkeit gegenüber Ameisensäure (in der Gasphase) [179, 180]. Letzteres ist ein Maß für die Brønsted-Basizität der Oberfläche, da die Adsorption von Ameisensäure an verbrückten Sauerstoffanionen stattfindet.

Eine Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche des Trägers kann jedoch innerhalb gleicher Oxide bestätigt werden. Besonders auffällig ist dies beim Vergleich der drei getesteten Alumina: Die Aktivität sinkt mit der BET-Oberfläche von 7 % ( $200 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ ) über knapp 3 % ( $130 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ ) auf 1 % ( $14 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ ) für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Um das gefundene Aktivitätsmuster zu erklären, ist insbesondere eine Betrachtung der Säure-Base-Eigenschaften der Träger notwendig, nicht nur weil sich eine höhere Azidität mit einer Begünstigung des Zerfalls bemerkbar macht [19], sondern auch wegen der erstaunlich niedrigen Aktivität des basischen Oxids MgO.

Wie die Ergebnisse des aktivsten Trägers  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigen, ist eine mittlere Brønsted-Basizität, ausgedrückt über die Kohlendioxidadsorptionswärme, von 70–100  $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  das Optimum. Dies kann damit begründet werden, dass bei dieser Adsorptionsenthalpie das an der Oberfläche gebundene Carbonat noch beweglich ist, sodass es vom reinen Träger zur Grenzfläche eines Metallpartikels diffundieren kann [181]. Über eine optimale Azidität des Trägermaterials kann quantitativ keine Aussage getroffen werden, sie sollte lediglich nicht zu gering sein, da die Katalysatoren unter Verwendung von CeO<sub>2</sub> oder La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Trägermaterial geringe bzw. gar keine Aktivität aufweisen.

Da amphotere Träger am aktivsten sind, ist eine Betrachtung des Verhältnisses beider Parameter sinnvoll. Eine Auftragung der Ausbeute von Ameisensäure gegen das Verhältnis aus der Adsorptionsenthalpie von Kohlendioxid und Ammoniak zeigt



**Abbildung 5.5:** Abhängigkeit der Aktivität bzgl. des Verhältnisses der Basizität und Azidität des Trägers.

ein Maximum im Bereich von 0.5 (siehe Abbildung 5.5). In diesem Bereich finden sich die amphoteren Materialien, wie  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, der Farbruß und die verschiedenen Modifikationen von TiO<sub>2</sub>. Ideales amphoterer Verhalten wäre allerdings eher bei einem Verhältnis von 1 anzusiedeln, die aktivsten Träger weisen also eine höhere Azidität als Basizität auf. Dieses azidere Verhalten der Träger könnte dazu führen, dass die stärker an die Trägeroberfläche gebundenen Amine aus dem Versuchsmedium eine Wechselwirkung mit dem Aktivmetall eingehen und so die Aktivität erhöhen [182, 183]. Obwohl SiO<sub>2</sub> nur knapp außerhalb des optimalen Bereichs liegt, sind die Wechselwirkung von Kohlendioxid an der Oberfläche lediglich physikalischer Natur und damit zu schwach [25]. Im Gegensatz dazu sind die Wechselwirkungen an MgO zu stark, was zusätzlich zu einer hohen Rate an Nebenprodukten führt – analog zu der, bei der Methanisierung an Rh/MgO beobachteten Desaktivierung [184]. Weiterhin könnte die geringe Aktivität von MgO auch durch die Ausbildung von Hydridspezies an der Oberfläche erklärt werden, welche anstatt von Hydroxylen (wie bei  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub>) bei der Einwirkung von Wasserstoff entstehen [25, 185].

Aufgrund der erzielten Versuchsergebnisse, kombiniert mit den Daten der verschiedenen Träger, lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. die Aktivität steigt innerhalb eines Trägermaterials mit höherer spezifischer Oberfläche,
2. eine höhere Dichte an Hydroxylgruppen auf der Oberfläche erhöht die Aktivität,
3. es existiert ein Optimum bzgl. der Kohlendioxidbindungsenergie,
4. die Azidität sollte im unteren bis maximal einem mittleren Bereich liegen.

### 5.2.2.1 Methanolbildung an Ru/TiO<sub>2</sub>

Die Bildung von Methanol an Katalysatoren mit TiO<sub>2</sub> als Trägermaterial wird durch GC-MS-Messungen bestätigt. Die Katalysatoren 5 Ru/TiO<sub>2</sub>-R und 5 Ru/TiO<sub>2</sub>-P25 erreichen in etwa die gleichen Ausbeuten von 0.1 % an Methanol, die Selektivität ist an 5 Ru/TiO<sub>2</sub>-P25 mit 4 % jedoch etwa 25 % höher. Ob es sich um eine Folgehydrierung von Ethylformiat handelt, wie von Chen et al an Kupferkatalysatoren beschrieben [99], oder um ein direktes Produkt aus der Hydrierung von Kohlendioxid konnte nicht unterschieden werden.

### 5.2.3 Struktursensitivität

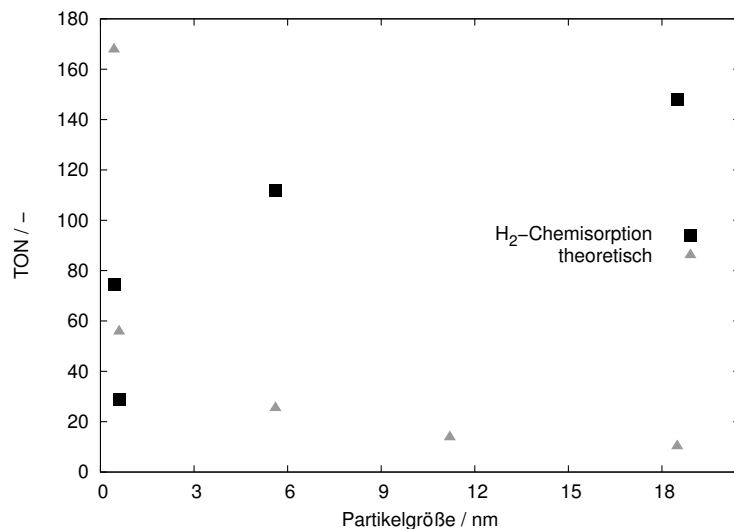
Um die Struktursensitivität der Reaktion zu überprüfen werden Katalysatoren mit verschiedener Metallbeladung an Ruthenium mittels der *incipient wetness*-Methode hergestellt. In Tabelle 5.3 sind die verwendeten Katalysatoren mit den jeweiligen Beladungen, den Dispersitäten und den Partikeldurchmessern angegeben. Die Me-

**Tabelle 5.3:** Übersicht über die Katalysatoren mit verschiedener Metallbeladung und deren Partikelgrößen.

| Katalysator                               | Ru-Beladung<br>/ % | $D$<br>/ % | $d$<br>/ nm |
|---|--------------------|------------|-------------|
| 0.1 Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA | 0.13               | 293.8      | 0.4         |
| 1 Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA   | 1.1                | 213.4      | 0.6         |
| 2 Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA   | 2                  | 22.8       | 5.6         |
| 5 Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AG   | 5                  | –          | –           |
| 10 Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA  | 10                 | 6.9        | 18.5        |

tallbeladung wird mittels ICP-OES und die für die Normalisierung der Katalysatoraktivität (hier über die TON ausgedrückt) benötigte Stoffmenge an verfügbarem Ruthenium mittels Wasserstoffchemisorption bestimmt. Es zeigt sich, dass die Aktivität mit steigendem Partikeldurchmesser zunimmt (siehe Abbildung 5.6), von etwa 50, bei geringen Beladungen von 0.1 und 1 wt% und kleinen Durchmessern, auf 150. Eine Sättigung wird bei den eingesetzten Partikelgrößen nicht beobachtet. Die zusätzlich als Referenz angegebenen theoretischen Umsetzungszahlen, welche direkt aus der Beladung berechnet sind und nicht aus den Daten der Chemisorption, zeigen den gegenläufigen Trend – was aber aufgrund der annähernden Kugelgeometrie der Partikel zu erwarten ist. Die Selektivitäten bezüglich der Produkte zeigen keinerlei Korrelationen, die Werte für Ameisensäure liegen zwischen 40 und 55 %, Ethylformiat unter 3 %. Die Reaktionsbedingungen weichen mit  $T_{\text{rkt}} = 80^\circ \text{C}$ ,  $p_{\text{rkt}} = 80 \text{ bar}$  und einem Eduktverhältnis von  $n_{\text{CO}_2} : n_{\text{H}_2} = 2.5 : 1$  von den an anderer Stelle gezeigten Versuchen ab.

Diese Ergebnisse stehen in Kontrast zu den von Hao et al. gemachten Beobachtungen, welche eine geringere Aktivität für höhere Beladungen bzw. größere Metallpartikel beschreiben [92]. Ebenfalls kann kein Aktivitätsmaximum bei einer Metallbeladung von 2 wt% (im Bereich zwischen 1 und 6 wt%) nachgewiesen werden. Die



**Abbildung 5.6:** Die Aktivität bzgl. der Ameisensäurebildung ist proportional zum Partikeldurchmesser.

gefundene Korrelation lässt sich mit dem gängigen Verlauf für eine Aktivierung von  $\pi$ -Bindungen in Einklang bringen. Da die Aktivierung einer  $\pi$ -Bindung mehrere Aktivzentren in enger Nachbarschaft benötigt, steigt die Aktivität mit zunehmender Partikelgröße an und weist evtl. ein Maximum auf [186].

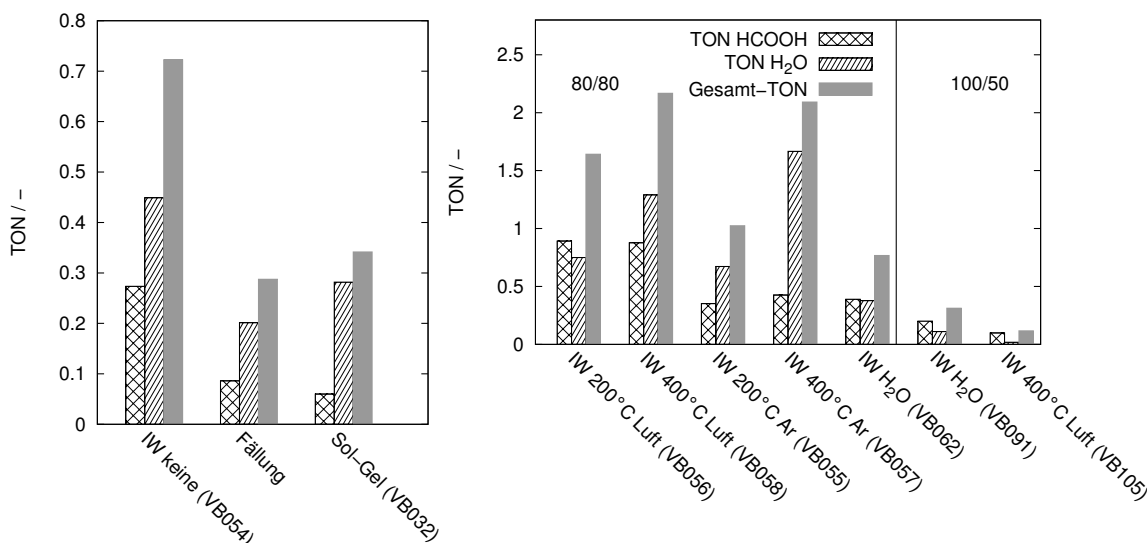
Dieser Verlauf ist mit hoher Wahrscheinlichkeit aber noch mit einer Abhängigkeit von den Metall-Träger-Übergängen überlagert, welche sich positiv auf die Aktivität auswirken. Diese These wird durch den Umstand unterstützt, dass die alleinig durch das Metall herbeigeführte Aktivierung von Kohlendioxid eine dem Träger untergeordnete Rolle spielt [25, 105].

#### 5.2.4 Präparationsmethode

Beim Vergleich der Präparationsmethoden von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -geträgerten Katalysatoren zeigt sich, dass die Methode der *incipient wetness* gegenüber der *pH*-kontrollierten Fällung und Sol-Gel-Methode zu höheren Aktivitäten bei der Kohlendioxidhydrierung führt (siehe Abbildung 5.7, links). Die Mengen an gebildetem Wasser weisen bei diesen Versuchen einen größeren Fehler auf, da (noch) nicht gegen das aufgeheizte Reaktionsmedium referenziert wird. Qualitativ lässt sich aus den Daten dennoch nur eine geringe Selektivität bezüglich Ameisensäure ablesen. Die höhere Aktivität von mittels *incipient wetness* präparierten Katalysatoren unterstützt die Ergebnisse aus dem vorigen Abschnitt, da diese Katalysatoren in der Regel einen höheren Partikeldurchmesser aufweisen [187].

Die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren kann durch Vorbehandlung des  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  weiter verbessert werden, folgende Vorbehandlungsmethoden werden getestet:

- Formieren im Argonstrom bei 200 und 400° C für 2 h



**Abbildung 5.7:** Vergleich verschiedener Präparationsmethoden. Links verschiedene Methoden, rechts Vergleich verschiedener Vorbehandlungsmethoden des Trägers (rechte Versuche bei  $T_{\text{Rkt}} = 100^\circ \text{C}$  /  $p_{\text{Rkt}} = 50 \text{ bar}$ , sonst  $T_{\text{Rkt}} = 80^\circ \text{C}$  /  $p_{\text{Rkt}} = 80 \text{ bar}$ ).

- Calcinieren im Luftstrom bei 200 und  $400^\circ \text{C}$  für 2 h
- Waschen mit Wasser und Beschallung mit Ultraschall inkl. anschließender Trocknung bei  $100^\circ \text{C}$
- keine Vorbehandlung.

Am günstigsten auf die Ameisensäurebildung wirken sich Calcinierungen bei 200 oder  $400^\circ \text{C}$  aus. Eine Formierung im Argonstrom oder eine zusätzliche Beladung der Oberfläche mit Wasser zeigen nur einen geringen Einfluss. Über Selektivität bezüglich Ameisensäure kann lediglich die Aussage getroffen werden, dass die Formierung weniger günstig ist. All diese Versuche werden bei Reaktionsbedingungen von  $80^\circ \text{C}$  und 80 bar durchgeführt. In weiteren Tests bei  $100^\circ \text{C}$  und 50 bar sowie einer höheren Metallbeladung (5 wt%) zeigen Katalysatoren mit gewaschenem bzw. bei  $400^\circ \text{C}$  calciniertem Träger eine Selektivität bezüglich Ameisensäure von  $\sim 60$  respektive  $\sim 80 \%$ . Die geringere Gesamtaktivität liegt am geringeren Reaktionsdruck und der nicht durch ICP-OES-Messungen korrigierten Beladung.

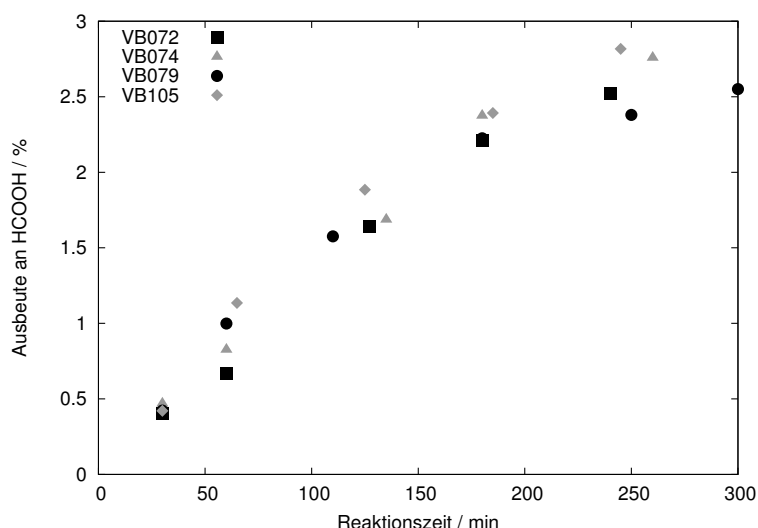
Damit kann die Struktursensitivität der Reaktion weiter untermauert werden, da die Calcinierung des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu einer Vergrößerung der Metallpartikel aufgrund einer niedrigeren Hydroxylgruppendichte führt [114]. Je weniger Hydroxyle auf der Oberfläche des Trägers sind, desto größer werden die Metallpartikel bei der weiteren Präparation [188], da die Partikelbildung bevorzugt an Defektstellen und an Hydroxylgruppen stattfindet.

Um beurteilen zu können, ob sich die Verwendung von chloridhaltigen Rutheniumvorläuferverbindungen negativ auf die katalytische Aktivität auswirkt, werden Katalysatoren via *incipient wetness*-Methode je mit  $\text{RuCl}_3$  bzw. mit  $\text{Ru}(\text{NO})\text{NO}_3$  als

Precursoren hergestellt. Beide Katalysatoren zeigen die gleiche Aktivität, was den von Hao et al. beschriebenen negativen Einfluss von  $\text{RuO}_2$ -Phasen im Katalysator auf die Aktivität in Frage stellt [92]. Bei der Verwendung von  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ist bekannt, dass bei durch *incipient wetness* hergestellten Katalysator bereits bei der Herstellung Oxychloride entstehen, welche bei der Reduktion in Wasserstoffatmosphäre nicht vollständig reduziert werden [189, 190].

### 5.2.5 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit von vier Versuchen mit jeweils verschiedenen Chargen an Katalysator zeigt nur geringe Abweichungen von etwa 10 % in den Verläufen der Ausbeuten der Produkte Ameisensäure. Lediglich das Nebenprodukt Wasser weist,



**Abbildung 5.8:** Reproduzierbarkeitsversuche mit dem Katalysator 5  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -AG. Reaktionsbedingungen:  $p_{\text{rkt}} = 50$  bar,  $T_{\text{rkt}} = 100^\circ\text{C}$ ,  $v_s = 1000$  rpm,  $m_{\text{kat}} = 1$  g,  $n_{\text{CO}_2}/n_{\text{H}_2} = 0.24/0.16 = 1.5$ .

aufgrund der für Kontaminierungen mit Wasser anfälligen Probennahme, eine höhere Fehlerrate auf.

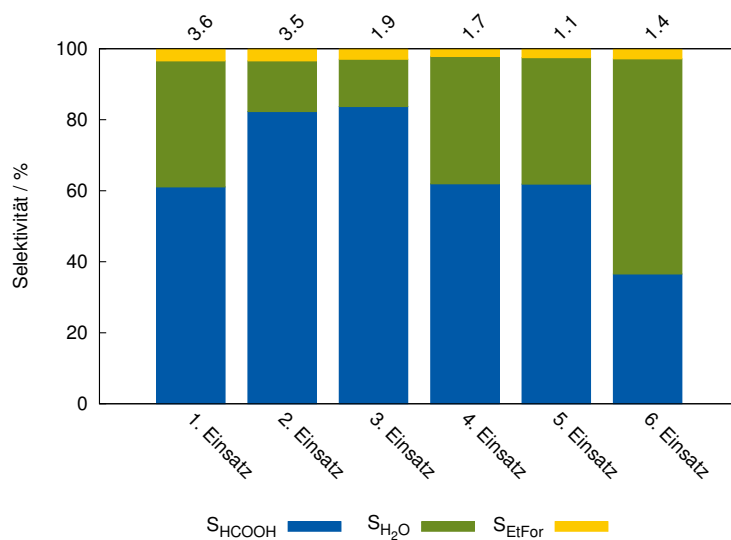
Im Zuge der Reproduzierbarkeit werden noch Versuche zum Ausschluss des externen Massentransportes der Reaktion durch Variation der Rührergeschwindigkeit unter Verwendung einer Katalysatormasse von 1000 mg durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass oberhalb einer Drehzahl von 1000 rpm der limitierte Bereich sicher verlassen werden kann. Um eine Limitierung durch internen Massentransport möglichst gering zu halten, wird für alle Versuche eine sehr kleine Korngröße des Katalysators von  $\leq 63 \mu\text{m}$  verwendet.

### 5.2.6 Katalysatorstabilität

Die Recyclingversuche zeigen eine konstante Gesamtaktivität inkl. dem zweiten Einsatz, mit Umsätzen bei 3.5 %. Danach nimmt die Aktivität kontinuierlich bis zum



fünftens Einsatz (siehe Abbildung 5.9) ab, selbst eine erneute Reduktion des Katalysators für 2 h bei 250° C in reinem Wasserstoff bringt nur eine geringfügige Reaktivierung. Bei der Untersuchung der Lösung nach dem zweiten Einsatz mittels ICP lässt sich kein Rutheniumleaching nachweisen. Die Selektivität bezüglich Ameisensäure zeigt zwar ein Maximum mit 80 % beim zweiten und dritten Einsatz, liegt aber bei den Einsätzen 1, 4 und 5 konstant bei 60 %. In der, nach dem 3. Einsatz, aufgefangenen Gasphase lassen sich keine gasförmigen Nebenprodukte detektieren. Der Versuch



**Abbildung 5.9:** Recyclingversuche mit dem Katalysator 5 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AG, Zahlen am oberen Rand geben den Umsatz in % an.

der Reaktivierung hat einen deutlich negativen Einfluss auf die Selektivität bezüglich Ameisensäure, welche dadurch auf < 30 % fällt. Der Katalysatoraustrag durch den Filter des Korbes ist hierbei jedoch nicht berücksichtigt – so enthielt der Korb nach dem 6. Einsatz nur noch 800 mg Katalysator.

Mögliche Erklärungsansätze für die höhere Aktivität bezüglich Ameisensäure im 2. Einsatz wären zum einen eine Blockierung von sauren Zentren auf dem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch das Amin aus dem 1. Einsatz. Dadurch wird weniger der gebildeten Ameisensäure wieder zersetzt, was sich auch in der deutlich geringeren Wasserbildung als im 1. Einsatz zeigt. Zum anderen initiieren Preti et al. ihre Versuche durch den Zusatz geringer Mengen an Ameisensäure-Amin-Addukt [45], gleiches könnte hier durch noch auf der Oberfläche verbliebenes Addukt erreicht werden.

## 5.3 Einfluss von verschiedenen Prozessparametern

### 5.3.1 Druck

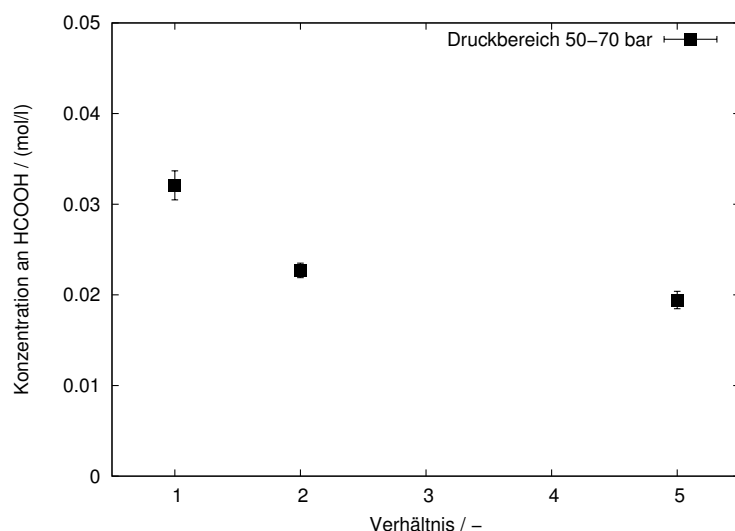
Die negative Reaktionsentropie, resultierend aus den rein gasförmigen Edukten, sorgt für eine zunehmende Aktivität mit steigendem Reaktionsdruck. Dies kann in einem Druckbereich zwischen 35 und 95 bar experimentell bei Versuchen im Multibatch nachgewiesen werden. Dabei wird das Stoffmengenverhältnis zwischen Kohlendioxid

---

und Wasserstoff konstant bei 1 gehalten und es zeigt sich die erwartete lineare Korrelation der Aktivität zum Reaktionsdruck.

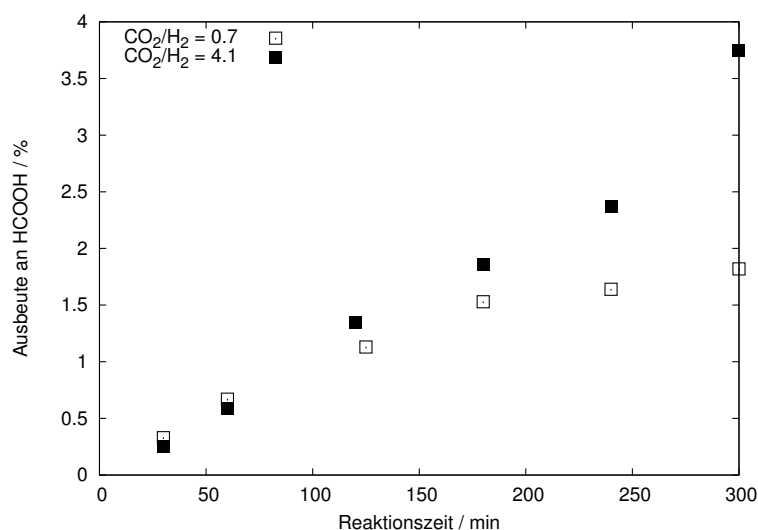
### 5.3.2 Eduktverhältnis

Die Ergebnisse aus dem Multibatch, als auch dem Rührautoklav zeigen, je höher der Anteil an Wasserstoff im Eduktgemisch ist (kleinere Verhältnisse), desto höher ist die Aktivität zur Bildung von Ameisensäure. Es werden im Multibatch Versuche mit Eduktverhältnissen zwischen 0.1 bis 10 in verschiedenen Druckbereichen durchgeführt, in Abbildung 5.10 ist die steigende Aktivität mit steigendem Wasserstoffanteil im Eduktgemisch dargestellt.



**Abbildung 5.10:** Verschiedene Eduktverhältnisse zwischen Kohlendioxid und Wasserstoff, Messungen im Multibatch.

Die im Rührautoklav durchgeführten Versuche zeigen ein weiteres Detail: Obwohl ein höherer Anteil an Wasserstoff die Aktivität erhöht, führt ein Überschuss an Kohlendioxid zu einer signifikant besseren Stabilisierung des Ameisensäure-Amin-Addukts. Dies ist im Vergleich von Ausbeuteprofilen zweier Versuche mit unterschiedlichen Anteilen gut sichtbar, da bei  $\sim 100$  min ein Schnittpunkt beider Verläufe zu finden ist. Ab  $\sim 120$  min ist die Ameisensäureausbeute aus dem Versuch mit dem höheren Kohlendioxidanteil höher (siehe Abbildung 5.11). Die bessere Stabilisierung wirkt sich deutlich positiver auf die gefundene Menge an Ameisensäure aus, als die höhere Bildungsrate durch einen Wasserstoffüberschuss. Die gebildete Menge an Wasser wird davon nicht beeinflusst, es handelt sich also nicht um einen verhinderten Zerfall zu Kohlenmonoxid. Die höhere Stabilität des Addukts beeinflusst jedoch die Bildung von Ethylformiat nicht negativ. Da die Bildung von Ethylformiat, als Folgereaktion der Hydrierung zu Ameisensäure, nur von der Ameisensäurekonzentration abhängt und der stabilisierende Effekt überwiegt, wirkt sich ein höherer Kohlendioxidanteil indirekt positiv auf die Bildung von Ethylformiat aus.



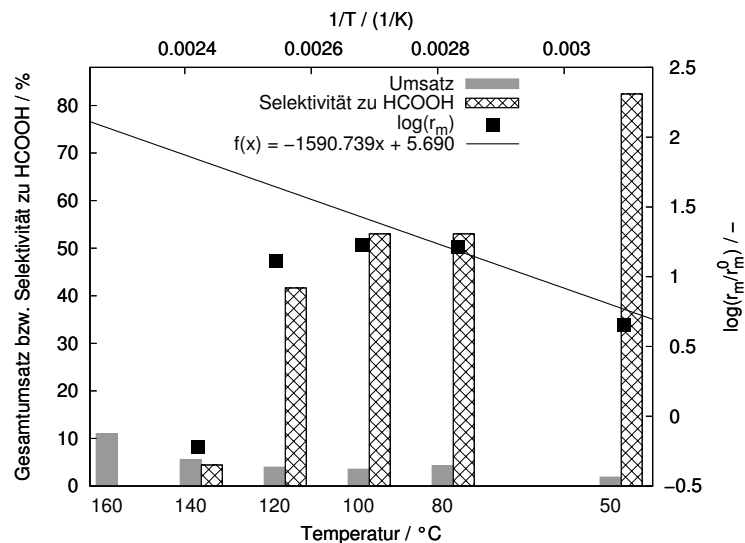
**Abbildung 5.11:** Vergleich der Ausbeuteprofile von Ameisensäure für zwei unterschiedliche  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ -Verhältnisse. Erklärungen siehe Text.

Ein Erklärungsansatz für die verbesserte Stabilisierung des Ameisensäure-Amin-Addukts könnte ein von Jessop et al. an in Alkohol gelösten Aminen beschriebener Effekt sein, dass sich bei Anwesenheit von Kohlendioxid die Polarität der Flüssigkeit drastisch erhöht [191, 192]. Eigene ATR-Untersuchungen zeigen, dass das Kohlendioxid-Amin-Addukt zwar beim Aufheizen zu zerfallen beginnt (siehe Abschnitt 5.4.2, auf Seite 63), jedoch mit steigender Kohlendioxidmenge mehr Kohlendioxid-Amin-Addukt erhalten bleibt. Dadurch ist anzunehmen, dass die Polarität des Mediums bei einem höheren Kohlendioxidanteil deutlich gesteigert wird.

### 5.3.3 Temperatur

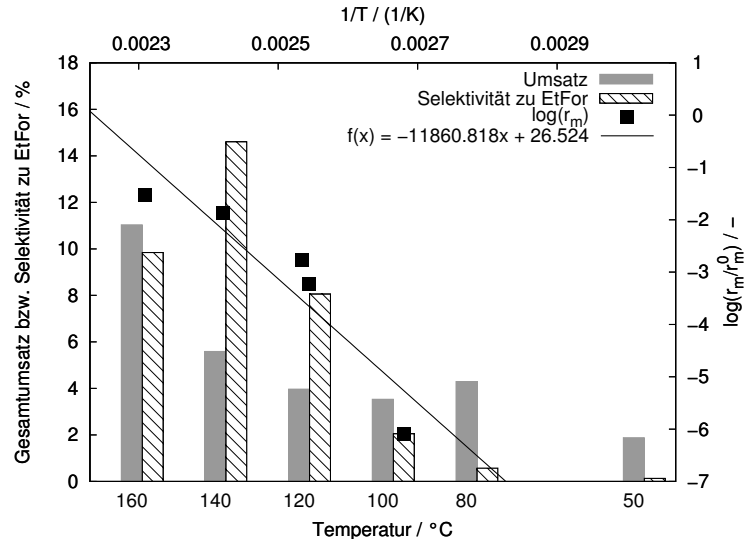
Bei der Variation der Reaktionstemperaturen lassen sich deutliche Abweichungen vom Arrhenius-Verhalten nachweisen. Bei höheren Temperaturen können beide Zielprodukte nicht mehr effizient aus dem Gleichgewicht entfernt werden, sodass die Zersetzung aber auch die Weiterreaktion zum Ester zunimmt. Die Zersetzung kann sowohl die Rückreaktion sein, als auch die Dehydratisierung zu Kohlenmonoxid und Wasser. Für die Bildung von Ameisensäure ist der gesamte Bereich von der Zersetzung, der Weiterreaktion und anderen Effekten überlagert, sodass nur eine sehr niedrige Aktivierungsenergie von  $7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  bestimmt werden kann. In Abbildung 5.12 ist deutlich zu erkennen, dass die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten im Bereich zwischen 80 und 120° C nur gering voneinander abweichen. Bei 160° C kann weder Ameisensäure noch Kohlenmonoxid nachgewiesen werden, d. h. die Stabilisierung durch das Amin reicht nicht mehr aus um das Gleichgewicht zu verschieben. Die Bildung von Methan steigt bei dieser Temperatur, gegenüber 140° C, deutlich an – von einer Selektivität von 6 auf 14 %.

Einen ähnlichen Verlauf, jedoch temperaturverschoben und in schwächerer Ausprägung liegt für die Bildung von Ethylformiat vor (siehe Abbildung 5.13). Hier kann



**Abbildung 5.12:** Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Bildung von Ameisensäure. Kombinierte Darstellung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten aus den ATR-IR-Messungen (rechte  $y$ - und obere  $x$ -Achse) und den Ergebnissen der gaschromatographischen Messungen nach 240 min (linke und untere Achsen).

aus einer formalen Arrheniusauftragung (gaschromatographische Daten) eine Akti-



**Abbildung 5.13:** Bestimmung der Aktivierungsenergie für Ethylformiat. Kombinierte Darstellung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten (rechte  $y$ - und obere  $x$ -Achse) und den Ergebnissen nach 240 min (linke und untere Achsen). Alle Daten stammen aus gaschromatographischen Messungen.

vierungsenergie von  $99 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  bestimmt werden. Der Rückgang der Aktivität beginnt erst ab  $160^\circ\text{C}$ .

Die Ergebnisse zeigen deutlich die Überlagerung mehrerer Reaktionen bei ver-

schiedenen Temperaturen. Zunächst die Rückreaktion der Ameisensäurebildung zu den Edukten, welche den gesamten Temperaturbereich überlagert, die Bildung aber erst bei Temperaturen von  $> 140^\circ \text{C}$  komplett verhindert. Dies wird durch die Endothermie der Rückreaktion erklärt, welche eine Aktivierungsenergie an Edelmetallkatalysatoren in der Flüssigphase von  $65\text{--}78 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  aufweist [193, 194]. Die Dehydratisierung kommt ebenfalls erst bei Temperaturen von  $> 140^\circ \text{C}$  vermehrt zum Tragen, vorher wird nur Spuren an Kohlenmonoxid in der Gasphase detektiert. Eine Rolle spielen aber auch Transportphänomene, welche aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen Triethylamin und Kohlendioxid bzw. Ameisensäure an der Katalysatoroberfläche eine Diffusionshemmung die Kinetik überlagert. Allerdings zeigt die Variation der Rührerdrehzahl keine Aktivitätssteigerung bei höheren, als den hierbei verwendeten, Drehzahlen. Die Bildung von Ethylformiat weist ebenfalls einen Rückgang der Reaktivität auf, jedoch erst bei einer Temperatur von  $160^\circ \text{C}$ . Eine damit einhergehende vermehrte Bildung von gasförmigen Nebenprodukten konnte nicht beobachtet werden. Bei der Bildung von Wasser lässt sich eine Verknüpfung mit der Aktivität bezüglich den Zielprodukten erkennen. Die Aktivierungsenergie (gaschromatographische Daten; Abbildung siehe Abschnitt A.14, auf Seite 109) liegt mit  $12 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  in einer ähnlichen Größenordnung wie die von Ameisensäure. Weiterhin wird dies durch den Anteil der Zerfalls- und Nebenreaktionen an der Gesamtmenge des gebildeten Wassers deutlich, der bei  $\sim 80\%$  liegt. Die oben beschriebene Abnahme der Aktivität findet sich hier bei  $160^\circ \text{C}$  wieder, und folgt damit eher dem Verlauf von Ethylformiat.

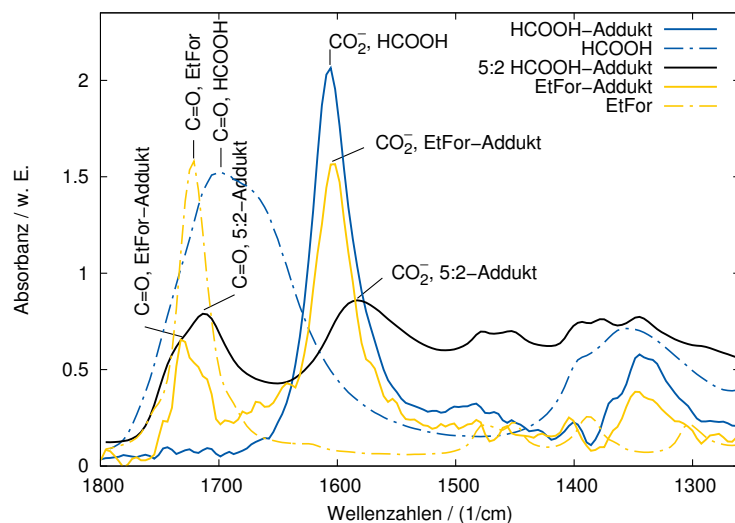
## 5.4 Einfluss des Reaktionsmediums auf die Kohlendioxid-hydrierung

### 5.4.1 Beschreibung der Addukte

Die bei der Reaktion gebildete Ameisensäure reagiert mit Aminen unter Bildung von Ammoniumformiaten. Aufgrund des Überschusses an Amin bildet sich ein stöchiometrisches Salz, was sich in den IR-Spektren durch Abwesenheit der  $\nu^{\text{C=O}}$ -Bande bei  $1711 \frac{1}{\text{cm}}$  äußert (siehe Abbildung 5.14). Es sind lediglich die Carboxylatbanden des Formiats bei  $1348$  und  $1606 \frac{1}{\text{cm}}$  sichtbar [195]; anhand letzterer wird der Verlauf des Versuchs beobachtet. Aufgrund der Ergebnisse aus Zudosierungsversuchen von Reinsubstanzen in das Ethanol-Amin-Gemisch kann davon ausgegangen werden, dass sich bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck in der Lösung das Ameisensäure-Amin-Addukt aus Ethylformiat oder Ameisensäure bildet. Bei Konzentrationen an Ethylformiat von  $< 1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  besteht noch eine lineare Korrelation zur  $\nu_{\text{as}}^{\text{CO}_2^-}$ -Bande (siehe Anhang A.11 auf Seite 107), die charakteristische  $\nu^{\text{C=O}}$ -Bande von Ethylformiat bei  $1730 \frac{1}{\text{cm}}$  ist noch nicht sichtbar.

### 5.4.2 Art des Lösungsmittels

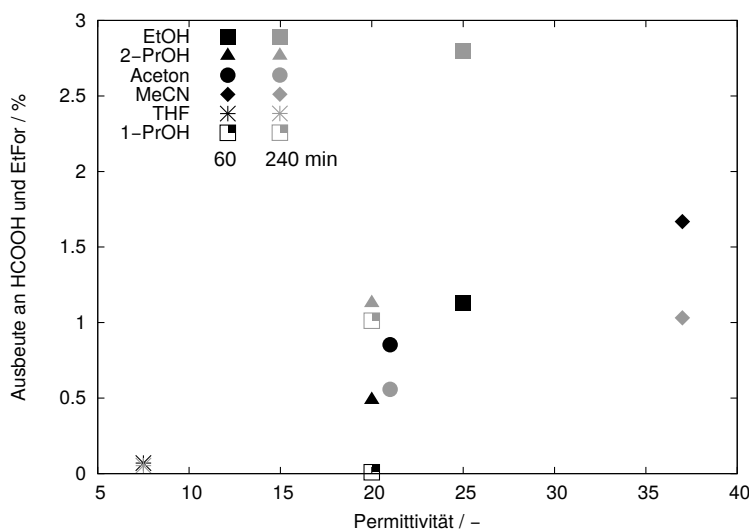
Das verwendete Lösungsmittel beeinflusst neben der Gaslöslichkeit im Versuchsmedium auch die Stabilität des Übergangszustandes. Ist dieser polar, so wird er von polaren Lösungsmitteln stabilisiert und die Reaktion läuft schneller ab, als in apola-



**Abbildung 5.14:** Zuordnung der verschiedenen Banden im IR-Spektrum. Verschiedene Adduktzusammensetzungen sind den Reaktionsprodukten gegenübergestellt (w. E. = willkürliche Einheit).

ren Lösungsmitteln [196, 197, 198]. Ebenfalls die Art der Additionsverbindung hängt von den Eigenschaften des Lösungsmittels ab: Durch verschiedene Permittivitäten, Dipolmomente und Aziditäten der Lösungsmittel, welche z. T. Polarität und Protizität charakterisieren, liegt das gelöste Addukt entweder ungeladen, als durch Lösungsmittelmoleküle getrennte Ionen oder als Ionenpaar vor. Weiterhin wirken diese Parameter auf den Protonentransfer zwischen den Komponenten des Adduktes, ausgehend von der vollständig ungeladenen Grenzstruktur bis zur Lokalisierung des Säureprotons an der Base. Durch IR-spektroskopische Untersuchungen kann gezeigt werden, dass polare und leicht saure Lösungsmittel, wie Alkohole, den Protonentransfer am meisten zur geladenen Grenzstruktur verschieben [48]. Durch Berechnung der Reaktionsenthalpie für den Protonentransfer am Carbonat-Methylaminkomplex in Abhängigkeit von der Permittivität des Lösungsmittels kann ebenfalls eine sinkende Energie mit steigender Permittivität gefunden werden [38].

Alle durchgeführten Versuche bestätigen prinzipiell die positive Korrelation der Ameisensäureausbeute mit der Permittivität und auch mit dem Dipolmoment des verwendeten Lösungsmittels. Die Abhängigkeiten zeigen jedoch deutliche Unterschiede zwischen aprotischen und protischen Lösungsmitteln. Bei ersteren steigt die Ausbeute an Ameisensäure direkt am Anfang der Reaktion (nach 30–60 min) auf ihren Maximalwert, um dann zu stagnieren bzw. abzufallen. Letztere weisen einen langsam ansteigenden  $c(t)$ -Verlauf auf (siehe Abschnitt A.12, auf Seite 108). Daraus kann geschlossen werden, dass protische Lösungsmittel entweder das Ameisensäure-Amin-Addukt in besonderer Weise stabilisieren, oder der Zerfall blockiert wird. Ein Indiz für die Blockierung des Zerfalls ist die Bildung von Kohlenmonoxid an der Oberfläche von Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren in Gegenwart von primären Alkoholen in der Gasphase bei Raumtemperatur [199, 200]. Eine Belegung der Metallpartikel mit Kohlenmonoxid blockiert zunächst in erster Linie den Zerfall und nicht die Bildung, da diese am

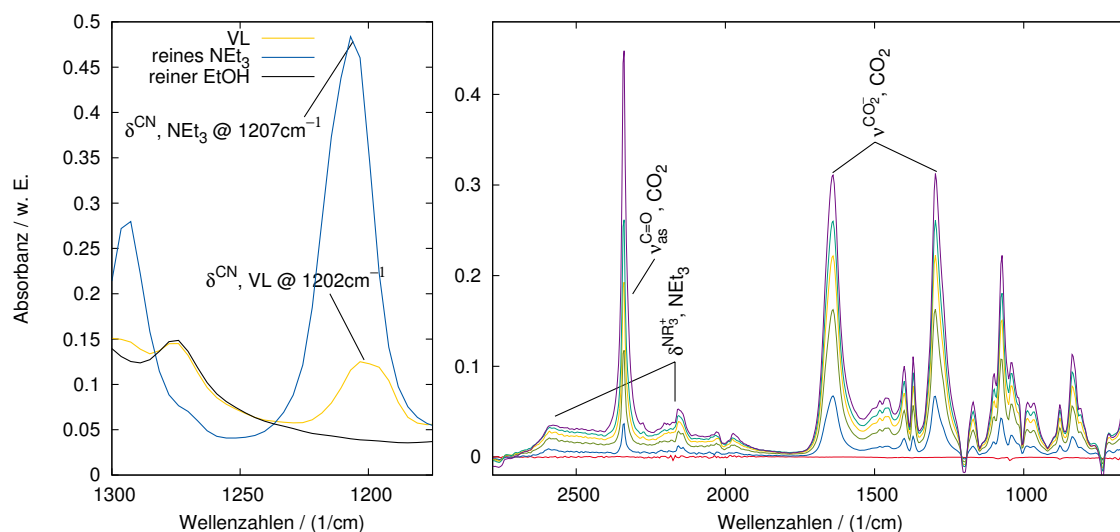


**Abbildung 5.15:** Der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Reaktion wird hier besonders an der Abhängigkeit zur Permittivität deutlich.

Übergang zwischen Träger und Metall stattfindet. Bei fortschreitender Reaktionszeit wird jedoch auch die Bildung gehemmt, was das Zurückgehen der Bildungsgeschwindigkeit erklärt. Es können also jeweils zwei Korrelationen aufgestellt werden, zum einen nach einer Reaktionszeit von 60 min und zum anderen nach 240 min (siehe Abbildung 5.15).

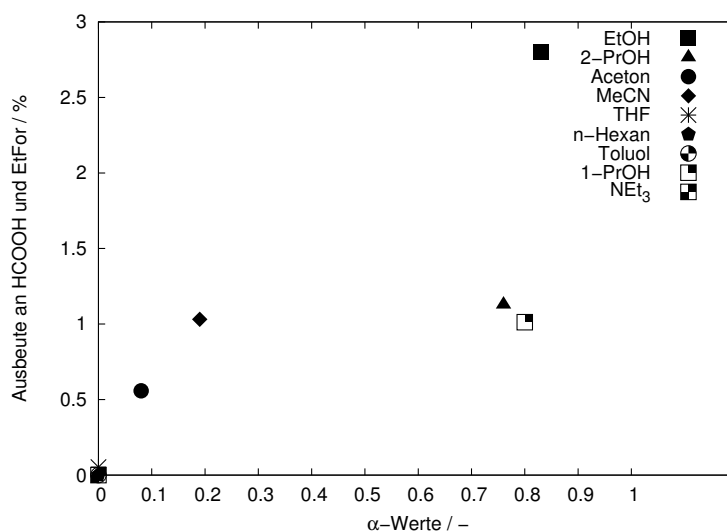
Der positive Einfluss von Ethanol auf die Bildung bzw. Stabilisierung der Ameisensäure kann durch die Wechselwirkung zwischen dem Alkohol und Triethylamin erklärt werden. Diese ist mittels ATR-IR, besonders bei Ethanol, als leichte Rotverschiebung der  $\nu^{\text{CN}}$ -Bande zu erkennen (siehe Abbildung 5.16, links). Eine solche Interaktion zwischen Triethylamin und polaren Substanzen, wie z. B. Wasser oder Phenol wird auch in der Literatur beschrieben. Sie führt zu Komplexen in der Form  $\text{R}-\text{OH}_x \cdot \text{NEt}_3$  ( $x = 2-3$ ) [41, 201]. Dadurch findet am Stickstoff des Amins eine Polarisierung statt, welche die Bildung der ionischen Flüssigkeit aus Ameisensäure und Triethylamin begünstigt und diese dann auch stabilisiert [48]. Weiterhin übersteigt die in Ethanol erreichte Maximalausbeute die in allen anderen Lösungsmitteln um ein wesentliches. Eine Erklärung liefert die deutlich größere Rotverschiebung der  $\nu^{\text{CN}}$ -Bande in ATR-IR-Spektren von Triethylamin in Ethanol gegenüber anderen Alkoholen wie Methanol oder Propanolen. Von Hussein et al. wird gleiches in der Gasphase, ebenfalls mittels IR-Spektroskopie, an verschiedenen Alkylaminen nachgewiesen [202]. Weiterhin weist Ethanol die höchste Wasserstofflöslichkeit der getesteten Alkohole auf [203, 204]. Der verfügbare Wasserstoff hat, wie bei der Variation des Eduktverhältnisses (Abschnitt 5.3.2, auf Seite 56) sichtbar wird, einen großen Einfluss auf die Reaktion.

Eine Besonderheit tritt bei der Betrachtung von solvatochromischen Parametern wie der *hydrogen-bond-donation capability* ( $\alpha$ ), welcher die Protizität eines Lösungsmittels beschreibt, und *hydrogen-bond acceptance* ( $\beta$ ), welcher die Elektronenpaarwechselwirkungen beschreibt, zu Tage (Lösungsmittelparameter siehe Abschnitt A.12, auf Seite 108). Die in aprotischen Lösungsmitteln erreichte Ausbeute an Ameisensäure



**Abbildung 5.16:** Aktivierung von Triethylamin durch Wechselwirkung mit Ethanol (links) und durch Bildung von Carbonat mit Kohlendioxid (rechts).

re korreliert linear mit  $\alpha$ , jedoch muss das Lösungsmittel auch Elektronenpaarwechselwirkungen eingehen können, da  $\beta$  größer Null sein muss (siehe Abbildung 5.15).



**Abbildung 5.17:** Abhängigkeit der Ausbeute an Ameisensäure nach 240 min vom Parameter  $\alpha$ . Bei  $> 0.7$  liegen die Alkohole, welche von der Korrelation abweichen.

Alkohole weisen zwar auch sehr hohe  $\alpha$ -Werte auf, jedoch ist  $\beta$  auch sehr hoch, was anscheinend eher für eine bessere Stabilisierung des Ameisensäure-Amin-Addukts steht. Deutlich wird dies auch am Versuch in reinem Triethylamin ( $\alpha = 0$  und  $\beta = 0.71$ ), bei welchem kein Umsatz erreicht wird. Dieses Ergebnis ist jedoch nur auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Trägermaterial beschränkt, da die Oberflächenbeschaffenheit des Trägers einen starken Einfluss auf die Adsorbatverteilung hat. Yoshida et al. unter-



---

suchten die Hydrierung von Acetophenon in verschiedenen Lösungsmitteln an Rh/C und Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [205]. Dabei fanden sie für beide Katalysatoren unterschiedliche Korrelationen zu den solvatochromischen Parametern, was sie mit der unterschiedlichen Hydroxylgruppendichte auf den Trägern und damit anderem Adsorptionsverhalten der Lösungsmittelmoleküle erklärten.

Einen weiteren positiven Effekt hat das Edukt Kohlendioxid selbst. Es sorgt durch die Bildung des Triethylammoniumcarbonates für das Vorhandensein einer gewissen Menge an bereits positiv geladenen Triethylaminmolekülen. Die damit einhergehende Erhöhung der Polarität [191] des Versuchsmediums begünstigt so die Bildung von Ameisensäure. Diese Salzbildung findet im Ethanol-Amin-Gemisch bei Überdrücken von  $\sim 1$  bar statt, und ist in den Spektren durch die Ausbildung intensiver Carboxylatbanden bei  $1646 \frac{1}{\text{cm}}$  und  $1300 \frac{1}{\text{cm}}$  deutlich zu erkennen (siehe Abbildung 5.16, rechts). Analog nimmt die Intensität der  $\delta^{\text{NR}_3^+}$ -Bande [201, 206], einer breiten Bande bei  $\sim 2500 \frac{1}{\text{cm}}$ , zu. Das Salz ist aber nicht temperaturstabil, was sich in der Aufheizphase der Versuche durch ein fast vollständiges Verschwinden der charakteristischen Banden zeigt. Damit liegen nur noch ein Bruchteil der Triethylaminmoleküle geladen vor.

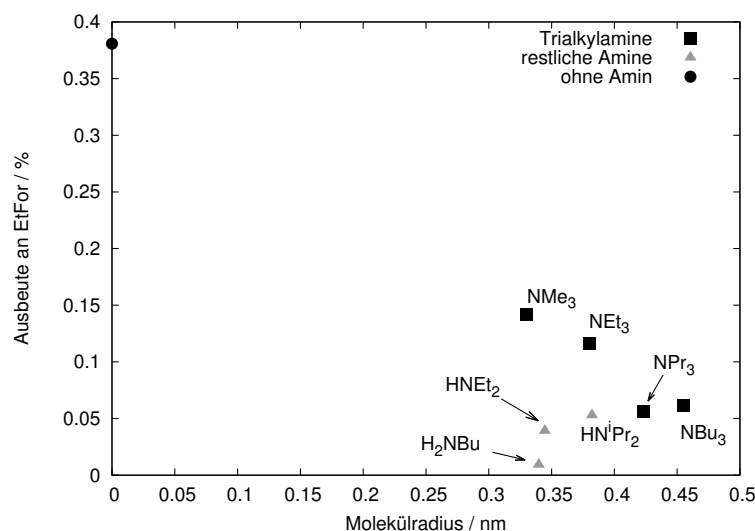
Bezüglich der Selektivitäten kann eine Abhängigkeit von der Permittivität vermutet werden, jedoch lässt die Datenlage dabei keine konkreten Schlüsse zu, da der Wasserpeak von einigen Lösungsmitteln überdeckt wird.

### 5.4.3 Art des Amins

Der Einsatz von unterschiedlichen Aminen hat großen Einfluss auf die Menge an gebildeten Produkten, wobei sich dabei nicht auf die Stabilität des gebildeten Adduktes schließen lässt. Es werden verschiedene Trialkyl-, Dialkyl- ein Monoalkylamin und Monoethanolamin (MEA) getestet (NR<sub>3</sub> (R = Me, Et, Pr, Bu), HNEt<sub>2</sub>, HN<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>NBu). Die Ausbeuten und Selektivitäten zeigen keinerlei Korrelation zu  $pK_a$ - und  $pK_{\text{HB}}$ -Werten, Kohlendioxid- bzw. Wasserstofflöslichkeiten, sowie nur bedingt zur thermodynamischen Stabilität der Addukte in CCl<sub>4</sub> [207] oder sterischer Hinderung (Daten siehe in Abschnitt A.13 auf Seite 109). Die thermodynamische Stabilität von Addukten kann anhand der Reaktionsenthalpien der Adduktbildung bewertet werden. Von Triethylamin, Tributylamin oder Tripropylamin ist diese etwa gleich groß [207], dennoch bildet sich bei Verwendung von Triethylamin als Base die meiste Ameisensäure. Trimethylamin folgt andererseits wieder der Erwartung, die Enthalpie ist beim Addukt mit dem Probenmolekül 4-Fluorphenol wesentlich geringer und die gebildete Ameisensäuremenge entsprechend gering. Der sterische Anspruch der Amine kann über die unterschiedlichen Reaktionsentropien ausgedrückt werden (zumindest in Relation, da das Probenmolekül gleich bleibt), bei welchen sich aber keine Korrelation finden lässt. Diese Ergebnisse lassen sich mit denen von Nowakowski et al. vergleichen, welche eine vom Triethylamin zum Trioctylamin etwa exponentiell abfallende Aktivität beobachteten [35]. Konträr dazu fanden Munshi et al. für Triethylamin und Tripropylamin eine ähnliche Aktivität [31].

Neben der gängigen Klassifikation anhand von  $pK_a$ -Werten scheitern auch andere Korrelationen der Aktivität. Dies deutet nicht nur auf einen verstärkten Einfluss des Lösungsmittels auf die Addukte hin, sondern auch auf einen Effekt auf den Kata-

lysator an sich. Indirekt kann dieser Effekt mit einer Korrelation der Ausbeute an Ethylformiat zur Kettenlänge der Amine, bzw. zum Molekülradius dargestellt werden. Die Ausbeute nimmt linear mit den Radien der verwendeten Trialkylamine ab,



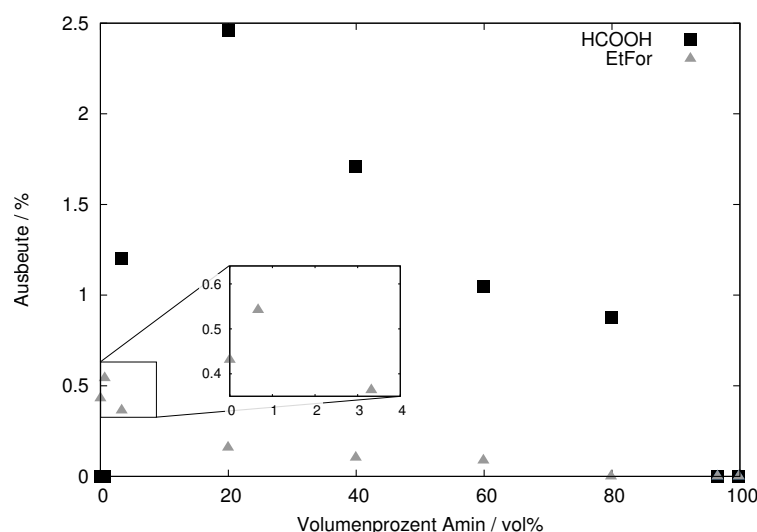
**Abbildung 5.18:** Abhängigkeit der Ausbeute an Ethylformiat zum Molekülradius der Amine.

womit die Bedeckung der aktiven Zentren am Katalysator deutlich wird (siehe Abbildung 5.18). Je länger die Alkylkette des Amins, desto mehr aktive Zentren werden abgeschirmt [120]. Weiterhin wirkt sich bei den Mono- und Dialkylaminen die festere Adsorption an der Katalysatoroberfläche negativ aus [208]: Butylamin weist aufgrund der einen langen Alkylkette und der starken Wechselwirkung mit der Oberfläche die geringste Aktivität auf.

#### 5.4.4 Konzentration an Triethylamin

Die Abhängigkeit der Aktivität zur Triethylaminkonzentration weist ein Maximum bei ~20 % auf (siehe Abbildung 5.19). Die abnehmende Aktivität bei zunehmender Konzentration kann analog zum Effekt der Kettenlänge verschiedener Amine auf den Katalysator verstanden werden. Das Maximum ist ein Scheitelpunkt zwischen verbesserter Stabilisierung der gebildeten Ameisensäure und der Blockade des Katalysators. Bei geringen Konzentrationen an Amin nimmt die gebildete Menge an Ethylformiat zu, was darauf hindeutet, dass die Bildung des Adduktes gegenüber dem Ester begünstigt ist. Die Bildung von Ethylformiat in reinem Ethanol macht deutlich, dass Ethylformiat nicht nur ein Folgeprodukt des Ameisensäure-Amin-Adduktes ist, sondern sich auch ohne dieses aus den Edukten bildet.

Preti et al. untersuchten die Reaktion in reinem Triethylamin an einem Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysator und fanden unter diesen Bedingungen eine hohe Aktivität zur Bildung von Ameisensäure [45]. Dieser Widerspruch zu den hier erzielten Versuchsergebnissen kann durch den von Preti et al. verwendeten hohen Druck von 180 bar erklärt werden. Dadurch bildet sich entweder eine zweite Phase aus, oder das Amin bildet eine

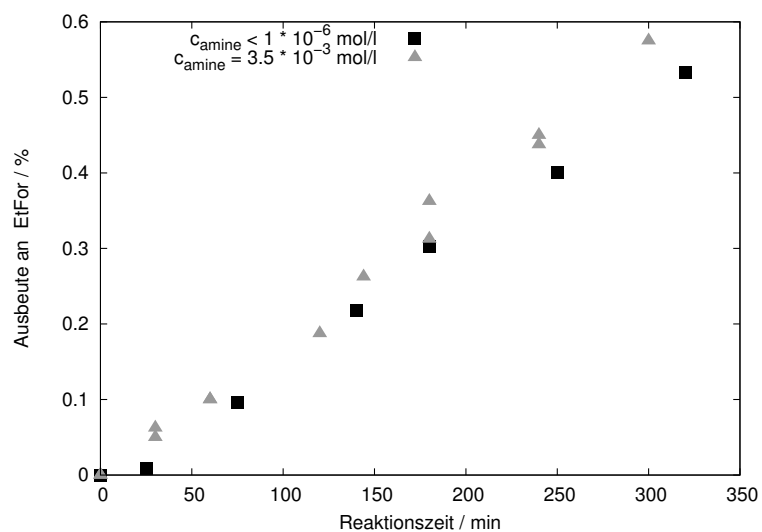


**Abbildung 5.19:** Einfluss der Konzentration an Amin auf die Aktivität bezüglich der Produkte.

expandierte Flüssigkeit, was eine geringere Gesamtkonzentration an Amin zur Folge hat [209]. Weiterhin liegt das Amin, bei der verwendeten niedrigen Temperatur von 40° C, noch überwiegend als Ammoniumcarbonat vor. Dieses begünstigt, aufgrund der hohen Polarität, die Bildung von Ameisensäure.

In der homogenen Katalyse wird die Anwesenheit von einem Amin als Notwendig beschrieben, um bei der Hydrierung von Kohlendioxid zu Alkylformiaten hohe Ausbeuten zu erzielen [88]. Die hier erzielten Ergebnisse zeigen deutlich, dass dies nicht für die heterogene Katalyse an 5 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AG zutrifft, da die Ausbeute an Ethylformiat mit sinkender Aminkonzentration zunimmt (siehe Abbildung 5.19). Ebenso kann ein Einfluss geringer Triethylaminkonzentrationen ausgeschlossen werden. Dazu ist der Rührautoklav gründlich gereinigt und z. T. zerlegt worden und die Messungen vor und nach der Reinigung verglichen worden. Dabei kann kein Unterschied in der Bildung von Ethylformiat sowie in keinem anderen Reaktionsprodukt festgestellt werden (siehe Abbildung 5.20). Weiterhin sind die Restkonzentrationen an Triethylamin, die sich im Verlauf der Reaktion im eingesetzten Alkohol akkumulieren, vor und nach der Reinigung analysiert worden: Durch die Reinigung sinkt die Konzentration von  $3.5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  in den Spurenbereich von  $1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ . Dies lässt den Schluss zu, dass – in diesem System – weder in hohen, noch in geringen Konzentrationen Triethylamin günstig für die Bildung von Ethylformiat ist.

Die Versuche werden bei einem Druck von 50 bar durchgeführt, bei einer Reaktionstemperatur von 160° C kann so eine Ausbeute von 2 % erreicht werden. Sämtliche anderen in der Literatur beschriebenen Möglichkeiten der heterogenen Katalyse, zur direkten Umsetzung von Kohlendioxid zu Alkylformiaten, involvieren den Einsatz



**Abbildung 5.20:** Validierung der Bildung von Ethylformiat in Abwesenheit von Triethylamin.

von überkritischen Medien [97, 98]. Damit können zwar Ausbeuten von  $> 10\%$  erreicht werden, allerdings sind diese Bedingungen wirtschaftlich und nachhaltig (hoher Energieverbrauch) deutlich schlechter zu bewerten.

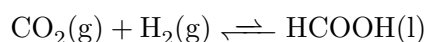
---

## Kapitel 6

# Zusammenfassung

Mit dieser Arbeit wurde zur Entwicklung eines effektiven und nachhaltigen Verfahrens zur Herstellung von Ameisensäure aus Kohlendioxid beigetragen. Untersucht wurde die Reaktion unter den Gesichtspunkten der heterogenen Katalyse, sowie der Effekte verschiedener Reaktionsparameter auf selbige. Als Katalysatoren kamen, auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und Kohle geträgerte Rutheniumkatalysatoren zum Einsatz. Aufgrund der Vielseitigkeit der Reaktion und der aus Ameisensäure möglichen Folgeprodukte ist diese für die chemische Industrie als Anknüpfungspunkt für den C1-Baustein Kohlendioxid von hohem Interesse.

Jegliche Reaktion von Kohlendioxid sind thermodynamisch unfavorisiert, so liegt das Gleichgewicht der – zwar exothermen – Hydrierung zu Ameisensäure weit auf der Seite der Edukte.

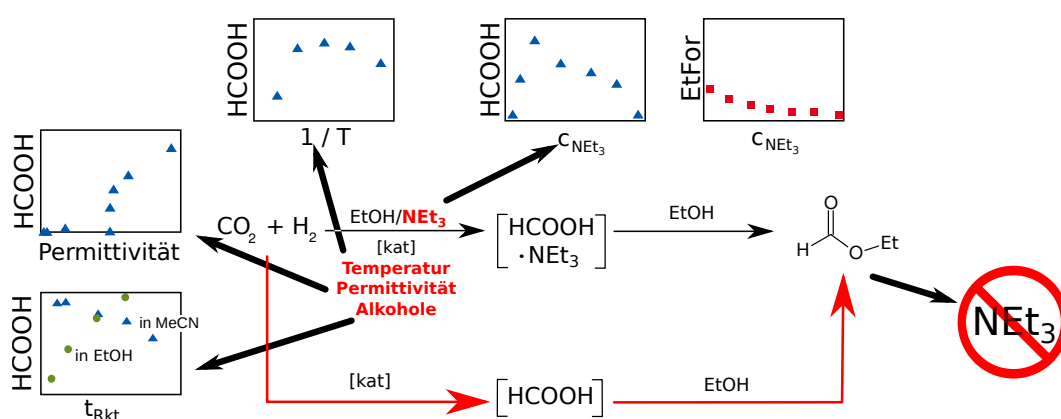


Die Verschiebung des Gleichgewicht kann entweder durch eine Erhöhung des Reaktionsdrucks oder durch Entfernung der Ameisensäure aus dem Gleichgewicht erreicht werden. In der Arbeit geschah dies auf zwei Arten, zum einen durch die Säure-Base-Reaktion mit einem Amin und zum anderen durch Veresterung mit dem als Lösungsmittel verwendeten Alkohol. Dadurch gelingt es, die freie Energie der Reaktion in den Bereich von  $-35 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  und geringer, für Ammoniak und längerkettige Trialkylamine, zu senken [37]. In der Literatur werden in den meisten Fällen sehr hohe Drücke von  $> 150$  bar angewendet, da diese aufgrund der ungünstigen Reaktionsentropie positiv auf das Gleichgewicht wirken [97, 92]. Hier wurde jedoch explizit auf den Einsatz hoher Drücke verzichtet, nicht nur aus Nachhaltigkeitsgesichtspunkten, sondern auch um näher an industrieüblichen Bedingungen zu liegen.

Um den Verlauf der Reaktion und alle gebildeten Produkte mit hoher Genauigkeit verfolgen zu können, wurde eine anspruchsvolle gaschromatographische Analytikmethode entwickelt. Damit können u. a. Ameisensäure und Ethylformiat sogar in reinem Triethylamin mit hoher Genauigkeit störungsfrei und reproduzierbar quantifiziert werden, wobei die Methode auch mit anderen Aminen kompatibel ist. Die Nachweisgrenzen für eine gleichzeitige Detektion liegen bei  $1 \cdot 10^{-3}$  respektive  $1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  für Ameisensäure und Ethylformiat. Weiterhin wurde die ATR-IR-Spektroskopie eingesetzt, um die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten der Reaktion zu bestimmen. Beides ist in dieser Form in der Literatur noch nicht beschrieben worden.

Die aus diesen Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten erstellte Arrheniusauftragung für Ameisensäure wies eine sehr geringe Aktivierungsenergie von  $7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  auf und war sehr stark von der Zersetzungsreaktion überlagert. Die Aktivierungsenergie von Ethylformiat entsprach hingegen der einer gängigen Veresterung.

Es konnte eine Korrelation der Aktivität bezüglich Ameisensäure zum Verhältnis der Azidität und der Basizität des Trägers ermittelt werden. Eine alleinig hohe Basizität, wie sie zwar für die Bildung von Formiat Spezies genügt, ist nicht ausreichend. Gleichzeitig wurde das Kriterium der Hydroxylgruppendifichte hinterfragt und z. T. widerlegt. Bemerkenswert ist die an Ru/TiO<sub>2</sub> stattfindende Bildung von Methanol. Die Ergebnisse zeigen, dass die Hydrierung struktursensitiv ist, größere Partikel – und damit eine geringere Anzahl an Metall-Träger-Übergängen – führen zu einer höheren Reaktivität. Dies steht in Kontrast zu dem angenommenen Mechanismus, welcher postuliert, dass diese Metall-Träger-Übergänge essentiell für eine Aktivität seien [25]. Weiterhin ist in reinem Alkohol ist die Aktivität zum Alkylformiat höher als in Gegenwart von Aminen und das obwohl das Formiat in der Hauptsache das Folgeprodukt aus dem Ameisensäure-Amin-Addukt ist.



**Abbildung 6.1:** Skizzierung der Einflüsse der verschiedenen in der Arbeit untersuchten Parameter auf die Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure.

Die Aktivität nimmt mit steigender Permittivität des Lösungsmittels zu, insbesondere protische Lösungsmittel wirken sich, aufgrund ihrer stabilisierenden Eigenschaften, besonders günstig auf das gebildete Ameisensäure-Amin-Addukt aus. In analoger Weise wirkt ein höherer Anteil an Kohlendioxid im Eduktgemisch. Der im Vergleich mit anderen Aminen lediglich bei Triethylamin auftretende positive Einfluss auf die Reaktion konnte mit Hilfe der IR-Spektroskopie erklärt werden. Für die alleinige Bildung von Ethylformiat ist jedoch keinerlei Amin nötig.

Mit den Ergebnissen aus dieser Arbeit können die Ursachen mehrerer reaktionstechnischer und katalytischer Phänomene (Amineinfluss, Säure-Base-Eigenschaften) der heterogen katalysierten Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure erklärt werden. Aufgrund thermodynamischer Eigenschaften und den damit verknüpften geringen Umsätzen der Reaktion, ist es bis zur Wirtschaftlichkeit dieser Kohlendioxid-einbindung in die Wertschöpfungskette noch ein weiter Weg.

---

# Literaturverzeichnis

- [1] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, Summary for Policy-makers, in: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*, Herausgeber: S. SOLOMON, D. QIN, M. MANNING, M. MARQUIS, K. AVERYT, M. M. B. TIGNOR, H. L. J. MILLER und Z. CHEN, (Cambridge University Press, 2007).  
URL: <http://www.ipcc.ch/report/ar4/wg1/>
- [2] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, Summary for Policy-makers, in: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*, Herausgeber: T. STOCKER, D. QIN, G.-K. PLATTNER, M. MARQUIS, S. K. ALLEN, J. BOSCHUNG, A. NAUELS, Y. XIA, V. BEX und P. M. MIDGLEY, (Cambridge University Press, 2013).  
URL: <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>
- [3] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change: Carbon Dioxide Capture and Storage, (2005),  
URL: <http://www.ipcc.ch/report/srccs/>
- [4] W. C. EVANS, G. W. KLING, G. TANYILEKE, M. KUSAKABE und Y. YOSHIDA, Preliminary report on the june 2012 field expedition to lakes Nyos and Monoun, Cameroon, (2012),  
URL: <http://photos.state.gov/libraries/cameroon/231771/PDFs/nyosreportusembassy2012.pdf>
- [5] M. GLEDHILL, E. P. ACHTERBERG, K. LI, K. N. MOHAMED und M. J. A. RIJKENBERG, Influence of ocean acidification on the complexation of iron and copper by organic ligands in estuarine waters, *Marine Chemistry*, **177**, 421, (2015).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2015.03.016>
- [6] Schlussbericht zum Verbundprojekt CO<sub>2</sub>RRECT, (2014)
- [7] Integration of Regenerative Energy into Power2Gas by PEM Electrolyzer Technology – CO<sub>2</sub>RRECT Project.  
URL: [http://www.industry.siemens.com/topics/global/en/pem-electrolyzer/silyzer/Documents/2013-11-06\\_SMARTGRID\\_Munich\\_stick.pdf](http://www.industry.siemens.com/topics/global/en/pem-electrolyzer/silyzer/Documents/2013-11-06_SMARTGRID_Munich_stick.pdf).  
Verfügbar: 2015-04-30

- 
- [8] P. MARKEWITZ, W. KUCKSHINRICHS, W. LEITNER, J. LINSSEN, P. ZAPP, R. BONGARTZ, A. SCHREIBER und T. E. MÜLLER, Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO<sub>2</sub>, *Energy Env. Sci.*, **5**, 7281, (2012).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/C2EE03403D>
- [9] RWE, BASF and Linde's scrubbing plant in Niederaussem.  
URL: <http://www.zeroco2.no/projects/rwe2019s-scrubbing-pilot-plant-in-cooperati>  
Verfügbar: 2015-01-30
- [10] J. N. ARMOR, Key questions, approaches, and challenges to energy today, *Catal. Today*, **236B**, 171, (2014).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.029>
- [11] W. REUTEMANN und H. KIECZKA, Formic Acid, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1002/14356007.a12\\_013](https://dx.doi.org/10.1002/14356007.a12_013)
- [12] R. F. SCHULTZ, Studies in Ester Hydrolysis Equilibria–Formic Acid Esters, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1443, (1939).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/ja01875a033>
- [13] H. HOHENSCHUTZ, H. KIEFER und J. E. SCHMIDT, (BASF AG), Process for the preparation of formic acid, **EP0161544 (A2)**, (1985).  
URL: <https://www.google.com/patents/EP0161544A2?cl=de>
- [14] M. BAERNS, A. BEHR, A. BREHM, J. GMEHLING, H. HOFMANN und U. ONKEN, *Technische Chemie*, (John Wiley & Sons, 2013).
- [15] H. W. GIBSON, Chemistry of formic acid and its simple derivatives, *Chem. Rev.*, **69**, 673, (1969).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/cr60261a005>
- [16] X.-L. DU, Z. JIANG, D. S. SU und J.-Q. WANG, Research Progress on the Indirect Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol, *ChemSusChem*, **9**, 322, (2016).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1002/cssc.201501013>
- [17] P. SABATIER und A. MAILHE, Sur la décomposition catalytique de l'acide formique., *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, **152**, 1212, (1911).  
URL: <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3105c/f1212.image>
- [18] P. MARS, J. SCHOLTEN und P. ZWIETERING, The Catalytic Decomposition of Formic Acid, in: *Advances in Catalysis*, Band 14, 35, Herausgeber: D. D. ELEY, H. PINES und P. B. WEISZ, (Academic Press, 1963).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60338-7](https://dx.doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60338-7)
- [19] J. M. TRILLO, G. MUNUERA und J. M. CRIADO, Catalytic Decomposition of Formic Acid on Metal Oxides, *Catalysis Reviews*, **7**, 51, (1972).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1080/01614947208064710>



- 
- [20] M. A. HENDERSON, Complexity in the Decomposition of Formic Acid on the  $\text{TiO}_2(110)$  Surface, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 221, (1997).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/jp961494i>
- [21] M. MALINOWSKI, K. MALINOWSKA und L. W. ZATORSKI, The catalytic decomposition of formic acid into carbon monoxide, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **92**, 225, (1983).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1002/bscb.19830920304>
- [22] D. R. LIDE (HERAUSGEBER), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87. Auflage, (CRC Press, 2006).
- [23] K. N. WEST, C. WHEELER, J. P. MCCARNEY, K. N. GRIFFITH, D. BUSH, C. L. LIOTTA und C. A. ECKERT, In Situ Formation of Alkylcarbonic Acids with  $\text{CO}_2$ , *J. Phys. Chem. A*, **105**, 3947, (2001).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/jp003846y>
- [24] A. MARKOVITS, A. FAHMI und C. MINOT, A theoretical study of  $\text{CO}_2$  adsorption on  $\text{TiO}_2$ , *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **371**, 219, (1996).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/S0166-1280\(96\)04696-9](https://dx.doi.org/10.1016/S0166-1280(96)04696-9)
- [25] F. SOLYMOSI, A. ERDOHELYI und T. BANSAGI, Infrared study of the surface interaction between  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}_2$  over rhodium on various supports, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 2645, (1981).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/F19817702645>
- [26] P. W. ATKINS und J. DE PAULA, *Atkins' physical chemistry*, 8. Auflage, (Oxford Univ. Press, 2006).
- [27] B. WILSON, R. GEORGIADIS und J. E. BARTMESS, Enthalpies of solvation of ions. Aliphatic carboxylic acids: steric hindrance to solvation, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1762, (1991).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/ja00005a046>
- [28] G. KOVÁCS, G. SCHUBERT, F. JOÓ und I. PÁPAI, Theoretical investigation of catalytic  $\text{HCO}_3^-$  hydrogenation in aqueous solutions, *Catal. Today*, **115**, 53, (2006).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.018>
- [29] G. LAURENCZY, F. JOÓ und L. NÁDASDI, Formation and Characterization of Water-Soluble Hydrido-Ruthenium(II) Complexes of 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane and Their Catalytic Activity in Hydrogenation of  $\text{CO}_2$  and  $\text{HCO}_3^-$  in Aqueous Solution, *Inorg. Chem.*, **39**, 5083, (2000).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/ic000200b>
- [30] J. ELEK, L. NÁDASDI, G. PAPP, G. LAURENCZY und F. JOÓ, Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonate in aqueous solution catalyzed by water-soluble ruthenium(II) phosphine complexes, *Appl. Catal. A*, **255**, 59, (2003).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00644-6](https://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00644-6)
-

- 
- [31] P. MUNSHI, A. D. MAIN, J. C. LINEHAN, C.-C. TAI und P. G. JESSOP, Hydrogenation of Carbon Dioxide Catalyzed by Ruthenium Trimethylphosphine Complexes: The Accelerating Effect of Certain Alcohols and Amines, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7963, (2002).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/ja0167856>
- [32] D. R. STULL, E. F. WESTRUM und G. C. SINKE, *The chemical thermodynamics of organic compounds*, Neudruck der 1. Auflage, (Wiley, 1987).
- [33] D. BOND, Computational Methods in Organic Thermochemistry. 2. Enthalpies and Free Energies of Formation for Functional Derivatives of Organic Hydrocarbons, *J. Org. Chem.*, **72**, 7313, (2007).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/jo071213a>
- [34] T.-P. MAI, *Experimental investigation of heterogeneously catalyzed hydrolysis of esters*, Dissertation, Universität Magdeburg, (2006),  
URL: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:101:1-201010181468>
- [35] A. BEHR und K. NOWAKOWSKI, Chapter Seven - Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid, in: *Advances in Inorganic Chemistry*, Band 66, 223, Herausgeber: M. ARESTA und R. V. ELDIK, (Academic Press, 2014).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-420221-4.00007-X>
- [36] Y. INOUE, H. IZUMIDA, Y. SASAKI und H. HASHIMOTO, Catalytic Fixation Of Carbon Dioxide To Formic Acid By Transition-Metal Complexes Under Mild Conditions, *Chem. Lett.*, **5**, 863, (1976).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1246/cl.1976.863>
- [37] T. SCHAUB und R. PACIELLO, Ein Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure durch CO<sub>2</sub>-Hydrierung: Thermodynamik und die Rolle von CO, *Angew. Chem.*, **123**, 7416, (2011).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1002/ange.201101292>
- [38] B. K. CARPENTER, Computational Study of CO<sub>2</sub> Reduction by Amines, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 3719, (2007).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/jp0660076>
- [39] W. LEITNER, E. DINJUS und F. GASSNER, Activation of carbon dioxide: IV. Rhodium-catalysed hydrogenation of carbon dioxide to formic acid, *Journal of Organometallic Chemistry*, **475**, 257, (1994).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/0022-328X\(94\)84030-X](https://dx.doi.org/10.1016/0022-328X(94)84030-X)
- [40] P. G. JESSOP, T. IKARIYA und R. NOYORI, Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide, *Chem. Rev.*, **95**, 259, (1995).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/cr00034a001>
- [41] F. KOHLER und P. HUYSKENS, Some aspects of the structure and interaction potential of hydrogen bonded complexes, *Advances in Molecular Relaxation Processes*, **8**, 125, (1976).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/0001-8716\(76\)80016-8](https://dx.doi.org/10.1016/0001-8716(76)80016-8)
-

- 
- [42] K. NARITA und M. SEKIYA, Vapor-Liquid Equilibrium for Formic Acid-Triethylamine System Examined by the Use of a Modified Still. Formic Acid-Trialkylamine Azeotropes, *Chem. Pharm. Bull.*, **25**, 135, (1977).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1248/cpb.25.135>
- [43] P. HUYSKENS, N. FELIX, A. JANSSENS, F. VAN DEN BROECK und F. KAPUKU, Influence of the dielectric constant on the viscosity and on the formation of conducting ions in binary carboxylic acids-triethylamine mixtures, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1387, (1980).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/j100448a020>
- [44] D. PRETI, S. SQUARCIALUPI und G. FACHINETTI, Production of HCOOH/NEt<sub>3</sub> Adducts by CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Incorporation into Neat NEt<sub>3</sub>, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 2581, (2010).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1002/anie.200906054>
- [45] D. PRETI, C. RESTA, S. SQUARCIALUPI und G. FACHINETTI, Carbon Dioxide Hydrogenation to Formic Acid by Using a Heterogeneous Gold Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 12551, (2011).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1002/anie.201105481>
- [46] H. RATAJCZAK und L. SOBCZYK, Dipole Moments of Hydrogen-Bonded Complexes and Proton-Transfer Effect, *J. Chem. Phys.*, **50**, 556, (1969).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1063/1.1670850>
- [47] G. M. BARROW, The Nature of Hydrogen Bonded Ion-Pairs: The Reaction of Pyridine and Carboxylic Acids in Chloroform, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5802, (1956).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/ja01603a022>
- [48] R. KRAMER und G. ZUNDEL, Influence of specific interaction effects on the proton-transfer equilibrium in intermolecular hydrogen bonds of carboxylic acids and phenols with amines, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 301, (1990).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/FT9908600301>
- [49] Y. HIMEDA, N. ONOZAWA-KOMATSUZAKI, H. SUGIHARA und K. KASUGA, Recyclable Catalyst for Conversion of Carbon Dioxide into Formate Attributable to an Oxyanion on the Catalyst Ligand, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13118, (2005).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/ja054236k>
- [50] A. BEHR, P. EBBINGHAUS und F. NAENDRUP, Verfahrenskonzepte für die übergangsmetallkatalysierten Synthesen von Ameisensäure und Dimethylformamid auf der Basis von Kohlendioxid, *Chemie Ingenieur Technik*, **75**, 877, (2003).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1002/cite.200303221>
- [51] J. J. ANDERSON, D. J. DRURY, J. E. HAMLIN und A. G. KENT, (BP Chemicals Ltd.), Process for the preparation of formic acid., **EP0181078 (A1)**,
-

- (1986).  
URL: <https://www.google.com/patents/EP0181078A1>
- [52] H. KIEFER, L. HUPFER und F. LIPPERT, (BASF AG), Preparation of formic acid by thermal cleavage of quaternary ammonium formates, **US5294740 (A)**, (1994).  
URL: <https://www.google.com/patents/US5294740A>
- [53] H. HOHENSCHUTZ, H. KIEFER und J. E. SCHMIDT, (BASF AG), Isolation of formic acid from its aqueous solutions, **US4217460 (A)**, (1980).  
URL: <https://www.google.com/patents/US4217460A>
- [54] B. LOGES, A. BODDIEN, H. JUNGE und M. BELLER, Kontrollierte Wasserstoff-ferzeugung aus Ameisensäure-Amin-Addukten bei Raumtemperatur und direkte Nutzung in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Brennstoffzellen, *Angew. Chem.*, **120**, 4026, (2008).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1002/ange.200705972>
- [55] W. SUPRONOWICZ, I. A. IGNATYEV, G. LOLLI, A. WOLF, L. ZHAO und L. MLECZKO, Formic acid: a future bridge between the power and chemical industries, *Green Chem.*, **17**, c5gc00249d, (2015).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/C5GC00249D>
- [56] A. GOEPPERT, M. CZAUN, G. K. SURYA PRAKASH und G. A. OLAH, Air as the renewable carbon source of the future: an overview of CO<sub>2</sub> capture from the atmosphere, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 7833, (2012).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/C2EE21586A>
- [57] J. ROLKER und W. ARLT, Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen mittels Absorption, *Chemie Ingenieur Technik*, **78**, 416, (2006).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1002/cite.200600017>
- [58] W. BOLL, G. HOCHGESAND, C. HIGMAN, E. SUPP, P. KALTEIER, W.-D. MÜLLER, M. KRIEBEL, H. SCHLICHTING und H. TANZ, Gas Production, 3. Gas Treating, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1002/14356007.o12\\_o02](https://dx.doi.org/10.1002/14356007.o12_o02)
- [59] T. JOCKENHÖVEL, Conventional power plant technology. Carbon capture and storage (CCS) projects in the upwind, *BWK- Energ.-Fachmag.*, **61**, 28, (2009).  
URL: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-70349542671&partnerID=40&md5=0dd14cf8fc6fb03c41a8490749be8c28>
- [60] D. A. KUETTEL, B. FISCHER, S. HOHE, R. JOH, M. KINZL und R. SCHNEIDER, Removal of Acidic Gases and Metal Ion Contaminants with PostCap<sup>TM</sup> Technology, *Energy Procedia*, **37**, 1687, (2013).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.044>
- [61] J. STRÖHLE, M. JUNK, J. KREMER, A. GALLOY und B. EPPLER, Carbonate looping experiments in a 1 MWth pilot plant and model validation, *Fuel*, **127**,

- 
- 13, (2014).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.043>
- [62] Boundary Dam Power Station - SaskPower.  
URL: <http://www.saskpower.com/our-power-future/our-electricity/our-electrical-system/boundary-dam-power-station/>.  
Verfügbar: 2016-01-04
- [63] K. BARNHAM, K. KNORR und M. MAZZER, Recent progress towards all-renewable electricity supplies, *Nat Mater*, **15**, 115, (2016).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1038/nmat4485>
- [64] P. HÄUSSINGER, R. LOHMÜLLER und A. M. WATSON, Hydrogen, 2. Production, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1002/14356007.o13\\_o03](https://dx.doi.org/10.1002/14356007.o13_o03)
- [65] G. HOCHGESAND, Rectisol and Purisol, *Ind. Eng. Chem.*, **62**, 37, (1970).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/ie50727a007>
- [66] A. GOEPPERT, M. CZAUN, R. B. MAY, G. K. S. PRAKASH, G. A. OLAH und S. R. NARAYANAN, Carbon Dioxide Capture from the Air Using a Polyamine Based Regenerable Solid Adsorbent, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 20164, (2011).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/ja2100005>
- [67] F. AUSFELDER und A. BAZZANELLA, Diskussionspapier: Verwertung und Speicherung von CO<sub>2</sub>, (2008),  
URL: [http://www.dechema.de/dechema\\_media/diskussionco2.pdf](http://www.dechema.de/dechema_media/diskussionco2.pdf)
- [68] Toxizitätsinformationen zu Phosgen, in: TOXNET – Toxicology data network der US National Library of Medicine.  
URL: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@D0CNO+796>.  
Verfügbar: 2015-04-14
- [69] Mitsui Chemicals – Annual Report 2010.  
URL: <http://www.mitsui-chem.com/csr/report/ebook/2010/index.htm>.  
Verfügbar: 2015-01-30
- [70] A. M. SHULENBERGER, F. R. JONSSON, O. INGOLFSSON und K.-C. TRAN, (CRI EHF), Process for producing liquid fuel from carbon dioxide and water, **US8198338**, (2012).  
URL: <https://www.google.com/patents/US8198338B2>
- [71] F. PONTZEN, W. LIEBNER, V. GRONEMANN, M. ROTHAEML und B. AHLERS, CO<sub>2</sub>-based methanol and DME - Efficient technologies for industrial scale production, *Catal. Today*, **171**, 242, (2011).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2011.04.049>

- 
- [72] H. J. HOFMANN, A. BRANDNER und P. CLAUS, CO<sub>2</sub>-Folgechemie: Direkt-synthese von Dimethylcarbonat durch Carboxylierung von Methanol an Cerbasierten Mischoxiden, *Chemie Ingenieur Technik*, **83**, 1711, (2011).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1002/cite.201100076>
- [73] C. ARCOUMANIS, C. BAE, R. CROOKES und E. KINOSHITA, The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review, *Fuel*, **87**, 1014, (2008).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2007.06.007>
- [74] S. P. NAIK, T. RYU, V. BUI, J. D. MILLER, N. B. DRINNAN und W. ZMIER-CZAK, Synthesis of DME from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> gas mixture, *Chemical Engineering Journal*, **167**, 362, (2011).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.087>
- [75] Novomer Completes PPC Polyol Manufacturing Run – Novomer.  
URL: <http://dev-novomer.gotpantheon.com/novomer-completes-ppc-polyol-manufacturing-run>.  
Verfügbar: 2015-04-14
- [76] N. CHALLAND, X. SAVA und M. ROEPER, (BASF SE), Method for Producing Formic Acid, **WO2008116799 (A1)**, (2008).  
URL: <https://www.google.com/patents/WO2008116799A1>
- [77] R. FORNIKA, H. GORLS, B. SEEMANN und W. LEITNER, Complexes [(P<sub>2</sub>)Rh(hfacac)] (P<sub>2</sub> = bidentate chelating phosphane, hfacac = hexafluoroacetylacetonate) as catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation: correlations between solid state structures, <sup>103</sup>Rh NMR shifts and catalytic activities, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1479–1481, (1995).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/C39950001479>
- [78] L. ZEVIK und J. LEVEC, Hydrogen solubility in CO<sub>2</sub>-expanded 2-propanol and in propane-expanded 2-propanol determined by an acoustic sensor, *The Journal of Supercritical Fluids*, **41**, 335, (2007).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2006.12.005>
- [79] S. SALA, T. TASSAING, N. VENTOSA, Y. DANTEN, M. BESNARD und J. VECIANA, Molecular Insight, through IR Spectroscopy, on Solvating Phenomena Occurring in CO<sub>2</sub>-Expanded Solutions, *ChemPhysChem*, **5**, 243, (2004).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1002/cphc.200300921>
- [80] R. TANAKA, M. YAMASHITA und K. NOZAKI, Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide Using Ir(III)-Pincer Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 14168, (2009).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/ja903574e>
- [81] Y. HIMEDA, S. MIYAZAWA und T. HIROSE, Interconversion between Formic Acid and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> using Rhodium and Ruthenium Catalysts for CO<sub>2</sub> Fixation and H<sub>2</sub> Storage, *ChemSusChem*, **4**, 487, (2011).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1002/cssc.201000327>
-

- 
- [82] I. S. KOLOMNIKOV, T. S. LOBEEVA und M. E. VOL'PIN, Reduction of carbon dioxide by molecular hydrogen in the presence of complexes of the transition metals, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, **21**, 2263, (1972).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1007/BF00855315>
- [83] Y. INOUE, Y. SASAKI und H. HASHIMOTO, Synthesis of formates from alcohols, carbon dioxide, and hydrogen catalysed by a combination of group VIII transition-metal complexes and tertiary amines, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 718, (1975).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/C39750000718>
- [84] O. KRÖCHER, R. A. KOPPEL und A. BAIKER, Highly active ruthenium complexes with bidentate phosphine ligands for the solvent-free catalytic synthesis of *N,N*-dimethylformamide and methyl formate, *Chem. Commun.*, 453, (1997).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/A608150I>
- [85] M. COKOJA, C. BRUCKMEIER, B. RIEGER, W. A. HERRMANN und F. E. KÜHN, Umwandlung von Kohlendioxid mit Übergangsmetall-Homogenkatalysatoren: eine molekulare Lösung für ein globales Problem?, *Angewandte Chemie*, **123**, 8662, (2011).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1002/ange.201102010>
- [86] Y. OHNISHI, T. MATSUNAGA, Y. NAKAO, H. SATO und S. SAKAKI, Ruthenium(II)-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid. Theoretical Study of Real Catalyst, Ligand Effects, and Solvation Effects, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4021, (2005).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/ja043697n>
- [87] O. KRÖCHER, R. A. KÖPPEL und A. BAIKER, Silica hybrid gel catalysts containing ruthenium complexes: influence of reaction parameters on the catalytic behaviour in the synthesis of *N,N*-dimethylformamide from carbon dioxide, *J. Mol. Catal. A*, **140**, 185, (1999).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169\(98\)00224-6](https://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00224-6)
- [88] O. KRÖCHER, R. KÖPPEL, M. FRÖBA und A. BAIKER, Silica Hybrid Gel Catalysts Containing Group (VIII) Transition Metal Complexes: Preparation, Structural, and Catalytic Properties in the Synthesis of *N,N*-Dimethylformamide and Methyl Formate from Supercritical Carbon Dioxide, *J. Catal.*, **178**, 284, (1998).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1006/jcat.1998.2151>
- [89] M. W. FARLOW und H. ADKINS, The Hydrogenation of Carbon Dioxide and a Correction of the Reported Synthesis of Urethans, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2222, (1935).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/ja01314a054>
- [90] K. KUDO, H. PHALA, N. SUGITA und Y. TAKEZAKI, Synthesis of Dimethyl Formamide from Carbon Dioxide, Hydrogen and Dimethyl Amine Catalysed

- 
- by Palladium(II) Chloride, *Chem. Lett.*, 1495, (1977).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1246/cl.1977.1495>
- [91] O. HIDEKI und K. ICHIRO, (Maruzen Petrochem Co. Ltd.), Method for Producing Formic Acid, **JP 2001-288137 A**, (2000)
- [92] C. HAO, S. WANG, M. LI, L. KANG und X. MA, Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formic acid on supported ruthenium catalysts, *Catal. Today*, **160**, 184, (2011).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.034>
- [93] W. DONG, S. REICHENBERGER, S. CHU, P. WEIDE, H. RULAND, S. BARCIKOWSKI, P. WAGENER und M. MUHLER, The effect of the Au loading on the liquid-phase aerobic oxidation of ethanol over Au/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by pulsed laser ablation, *J. Catal.*, **330**, 497, (2015).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2015.07.033>
- [94] H. TAMURA, K. MITA, A. TANAKA und M. ITO, Mechanism of Hydroxylation of Metal Oxide Surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, **243**, 202, (2001).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1006/jcis.2001.7864>
- [95] G. HALASI, A. GAZSI, T. BÁNSÁGI und F. SOLYMOSI, Catalytic and photocatalytic reactions of H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> on supported Au catalysts, *Appl. Catal. A*, **506**, 85, (2015).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.08.035>
- [96] P. UPADHYAY und V. SRIVASTAVA, Synthesis of Monometallic Ru/TiO<sub>2</sub> Catalysts and Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Formic Acid in Ionic Liquid, *Catal. Lett.*, **146**, 12, (2016).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1007/s10562-015-1654-9>
- [97] K. KERRY YU und S. TSANG, A Study of Methyl Formate Production from Carbon Dioxide Hydrogenation in Methanol over a Copper Zinc Oxide Catalyst, *Catal. Lett.*, **141**, 259, (2011).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1007/s10562-010-0500-3>
- [98] T. SCHAUB, R. PACIELLO, M. PAZICKY, G. FACHINETTI und D. PRETI, (BASF SE), Method for Producing Formamides and Formic Acid Esters, **WO2013014160 (A1)**, (2013).  
URL: <https://www.google.com/patents/WO2013014160A1>
- [99] Y. CHEN, S. CHOI und L. T. THOMPSON, Low-Temperature CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Liquid Products via a Heterogeneous Cascade Catalytic System, *ACS Catal.*, **5**, 1717, (2015).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/cs501656x>
- [100] C. HU, S.-W. TING, K.-Y. CHAN und W. HUANG, Reaction pathways derived from DFT for understanding catalytic decomposition of formic acid into hydrogen on noble metals, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 15956,



- (2012).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.035>
- [101] G. PENG, S. J. SIBENER, G. C. SCHATZ, S. T. CEYER und M. MAVRIKAKIS, CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Formic Acid on Ni(111), *J. Phys. Chem. C*, **116**, 3001, (2011).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/jp210408x>
- [102] Y.-X. PAN, C.-J. LIU und Q. GE, Effect of surface hydroxyls on selective CO<sub>2</sub> hydrogenation over Ni<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A density functional theory study, *J. Catal.*, **272**, 227, (2010).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2010.04.003>
- [103] J. SZANYI und J. H. KWAK, Dissecting the steps of CO<sub>2</sub> reduction: 1. The interaction of CO and CO<sub>2</sub> with γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: an in situ FTIR study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 15117, (2014).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/C4CP00616J>
- [104] Y.-X. PAN, C.-J. LIU, T. S. WILTOWSKI und Q. GE, CO<sub>2</sub> adsorption and activation over γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported transition metal dimers: A density functional study, *Catalysis Today*, **147**, 68, (2009).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2009.05.005>
- [105] F. SOLYMOSI, The bonding, structure and reactions of CO<sub>2</sub> adsorbed on clean and promoted metal surfaces, *J. Mol. Catal.*, **65**, 337, (1991).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/0304-5102\(91\)85070-I](https://dx.doi.org/10.1016/0304-5102(91)85070-I)
- [106] Y. PAN, C.-J. LIU und Q. GE, Adsorption and Protonation of CO<sub>2</sub> on Partially Hydroxylated γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surfaces: A Density Functional Theory Study, *Langmuir*, **24**, 12410, (2008).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/la802295x>
- [107] G. PENG, S. J. SIBENER, G. C. SCHATZ und M. MAVRIKAKIS, CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid on Ni(110), *Surf. Sci.*, **606**, 1050, (2012).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2012.02.027>
- [108] M. R. PRAIRIE, A. RENKEN, J. G. HIGHFIELD, K. RAVINDRANATHAN THAMPI und M. GRÄTZEL, A fourier transform infrared spectroscopic study of C<sub>02</sub> methanation on supported ruthenium, *J. Catal.*, **129**, 130, (1991).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90017-X](https://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(91)90017-X)
- [109] P. USSA ALDANA, F. OCAMPO, K. KOBL, B. LOUIS, F. THIBAUT-STARZYK, M. DATURI, P. BAZIN, S. THOMAS und A. ROGER, Catalytic CO<sub>2</sub> valorization into CH<sub>4</sub> on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy, *Catal. Today*, **215**, 201, (2013).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.02.019>
- [110] Y. AMENOMIYA, Active sites of solid acidic catalysts, *J. Catal.*, **57**, 64, (1979).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(79\)90043-5](https://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(79)90043-5)

- 
- [111] J. H. KWAK, L. KOVARIK und J. SZANYI, Heterogeneous Catalysis on Atomically Dispersed Supported Metals: CO<sub>2</sub> Reduction on Multifunctional Pd Catalysts, *ACS Catal.*, **3**, 2094, (2013).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/cs4001392>
- [112] D. B. CLARKE und A. T. BELL, An Infrared Study of Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> on Clean and Potassium-Promoted Cu/SiO<sub>2</sub>, *J. Catal.*, **154**, 314, (1995).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1006/jcat.1995.1173>
- [113] C. AO-ANG, X. XIANG-SHENG, H. YAN-XIANG, G. HUI-ZI und Y. XIN-HUAN, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Modified Alumina Supported Ruthenium Catalyst for Novel In-situ Liquid Phase Catalytic Hydrogenation, *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **29**, 799, (2013).  
URL: <https://dx.doi.org/10.3866/PKU.WHXB201302052>
- [114] D. GOTTSCHALK, E. A. HINSON, A. S. BAIRD, H. L. KITTS und K. A. LAYMAN, CO Adsorption on Hydrated Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Influence of Pretreatment, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 4950, (2010).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/jp906916m>
- [115] M. A. HENDERSON, The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited, *Surface Science Reports*, **46**, 1, (2002).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729\(01\)00020-6](https://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729(01)00020-6)
- [116] L. C. GRABOW, A. A. GOKHALE, S. T. EVANS, J. A. DUMESIC und M. MAVRIKAKIS, Mechanism of the Water Gas Shift Reaction on Pt: First Principles, Experiments, and Microkinetic Modeling, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4608, (2008).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/jp7099702>
- [117] D. E. STARR und H. BLUHM, CO adsorption and dissociation on Ru(0001) at elevated pressures, *Surface Science*, **608**, 241, (2013).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2012.10.014>
- [118] R. SOKOLL, H. HOBERT und I. SCHMUCK, Thermal desorption and infrared studies of amines adsorbed on SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, and CaO I. Diethylamine and Triethylamine, *J. Catal.*, **121**, 153, (1990).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90225-9](https://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(90)90225-9)
- [119] F. B. PASSOS, M. SCHMAL und M. A. VANNICE, Effect of In and Sn on the Adsorption Behavior and Hydrogenolysis Activity of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Catalysts, *J. Catal.*, **160**, 106, (1996).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1006/jcat.1996.0128>
- [120] C. BRÖNNIMANN, Z. BODNAR, R. AESCHIMANN, T. MALLAT und A. BAIKER, Platinum Catalysts Modified by Adsorbed Amines: A New Method of Enhancing Rate and Selectivity off-Sorbose Oxidation, *J. Catal.*, **161**, 720, (1996).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1006/jcat.1996.0234>

- 
- [121] J. ARRAS, E. PAKI, C. ROTH, J. RADNIK, M. LUCAS und P. CLAUS, How a Supported Metal Is Influenced by an Ionic Liquid: In-Depth Characterization of SCILL-Type Palladium Catalysts and Their Hydrogen Adsorption, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 10520, (2010).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/jp1016196>
- [122] J. YU, P.-S. WHITNEY und J. B. SPENCER, Direct comparison between the mechanism of hydrometalation and  $\beta$ -elimination in heterogeneous and homogeneous hydrogenation, *J. Mol. Catal. A*, **146**, 199, (1999).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00102-8](https://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00102-8)
- [123] T. MALLAT und A. BAIKER, Selectivity enhancement in heterogeneous catalysis induced by reaction modifiers, *Appl. Catal. A*, **200**, 3, (2000).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00645-1](https://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00645-1)
- [124] F. SCHWAB, M. LUCAS und P. CLAUS, Ruthenium-katalysierte Selektivhydrierung von Benzol zu Cyclohexen in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit, *Angew. Chem.*, **123**, 10637, (2011).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1002/ange.201104959>
- [125] E. FUJITA, Photochemical carbon dioxide reduction with metal complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, **185–186**, 373, (1999).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00023-5](https://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00023-5)
- [126] A. H. YAHAYA, M. A. GONDAL und A. HAMEED, Selective laser enhanced photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> into methanol, *Chemical Physics Letters*, **400**, 206, (2004).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2004.10.109>
- [127] B. INNOCENT, D. LIAIGRE, D. PASQUIER, F. ROPITAL, J.-M. LÉGER und K. KOKOH, Electro-reduction of carbon dioxide to formate on lead electrode in aqueous medium, *J Appl Electrochem*, **39**, 227, (2009).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1007/s10800-008-9658-4>
- [128] J.-M. LEHN und R. ZIESSEL, Photochemical reduction of carbon dioxide to formate catalyzed by 2,2'-bipyridine- or 1,10-phenanthroline-ruthenium(II) complexes, *Journal of Organometallic Chemistry*, **382**, 157, (1990).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/0022-328X\(90\)85224-M](https://dx.doi.org/10.1016/0022-328X(90)85224-M)
- [129] D. G. WHITTEN, Photoinduced electron transfer reactions of metal complexes in solution, *Accounts of Chemical Research*, **13**, 83, (1980).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/ar50147a004>
- [130] W.-N. WANG, Comparison of CO<sub>2</sub> Photoreduction Systems: A Review, *Aerosol Air Qual. Res.*, 533, (2014).  
URL: <https://dx.doi.org/10.4209/aaqr.2013.09.0283>
- [131] F. SOLYMOSI und I. TOMBÁČZ, Photocatalytic reaction of H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> over pure and doped Rh/TiO<sub>2</sub>, *Catal. Lett.*, **27**, 61, (1994).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1007/BF00806978>
-

- 
- [132] Z. ZHAO, J. FAN, M. XIE und Z. WANG, Photo-catalytic reduction of carbon dioxide with in-situ synthesized CoPc/TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation, *J. Cleaner Prod.*, **17**, 1025, (2009).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2009.02.016>
- [133] Z.-H. ZHAO, J.-M. FAN und Z.-Z. WANG, Photo-catalytic CO<sub>2</sub> reduction using sol-gel derived titania-supported zinc-phthalocyanine, *J. Cleaner Prod.*, **15**, 1894, (2007).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2006.05.003>
- [134] F. JIN, Y. GAO, Y. JIN, Y. ZHANG, J. CAO, Z. WEI und R. L. S. JR, High-yield reduction of carbon dioxide into formic acid by zero-valent metal/metal oxide redox cycles, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 881, (2011).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/C0EE00661K>
- [135] H. ZHONG, Y. GAO, G. YAO, X. ZENG, Q. LI, Z. HUO und F. JIN, Highly efficient water splitting and carbon dioxide reduction into formic acid with iron and copper powder, *Chemical Engineering Journal*, **280**, 215, (2015).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.098>
- [136] A. BODDIEN, C. FEDERSEL, P. SPONHOLZ, D. MELLMANN, R. JACKSTELL, H. JUNGE, G. LAURENCZY und M. BELLER, Towards the development of a hydrogen battery, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 8907, (2012).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/C2EE22043A>
- [137] C. MORENO-CASTILLA, M. A. SALAS-PEREGRÍN und F. LÓPEZ-GARZÓN, Hydrogenation of carbon oxides by Ru/activated carbon catalysts obtained from Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>: effect of pretreatment on their dispersion, composition and activity, *J. Mol. Catal. A*, **95**, 223, (1995).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/1381-1169\(94\)00023-9](https://dx.doi.org/10.1016/1381-1169(94)00023-9)
- [138] M. C. BRADFORD und M. ALBERT VANNICE, The role of metal-support interactions in CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>, *Catalysis Today*, **50**, 87, (1999).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00465-9](https://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00465-9)
- [139] Z. KOWALCZYK, K. STOLECKI, W. RARÓG-PILECKA, E. MIŚKIEWICZ, E. WILCZKOWSKA und Z. KARPIŃSKI, Supported ruthenium catalysts for selective methanation of carbon oxides at very low CO<sub>x</sub>/H<sub>2</sub> ratios, *Appl. Catal. A*, **342**, 35, (2008).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2007.12.040>
- [140] F. STONE und D. WALLER, Cu-ZnO and Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for the Reverse Water-Gas Shift Reaction. The Effect of the Cu/Zn Ratio on Precursor Characteristics and on the Activity of the Derived Catalysts, *Top. Catal.*, **22**, 305, (2003).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1023/A:1023592407825>
- [141] W. WANG, S. WANG, X. MA und J. GONG, Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 3703, (2011).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/C1CS15008A>
-

- 
- [142] F. VINDIGNI, M. MANZOLI, A. DAMIN, T. TABAKOVA und A. ZECCHINA, Surface and Inner Defects in Au/CeO<sub>2</sub> WGS Catalysts: Relation between Raman Properties, Reactivity and Morphology, *Chem. Eur. J.*, **17**, 4356, (2011). URL: <https://dx.doi.org/10.1002/chem.201003214>
- [143] G. JACOBS, P. PATTERSON, U. M. GRAHAM, A. C. CRAWFORD, A. DOZIER und B. H. DAVIS, Catalytic links among the water-gas shift, water-assisted formic acid decomposition, and methanol steam reforming reactions over Pt-promoted thoria, *J. Catal.*, **235**, 79, (2005). URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2005.07.010>
- [144] K. YOSHIDA, C. WAKAI, N. MATUBAYASI und M. NAKAHARA, NMR Spectroscopic Evidence for an Intermediate of Formic Acid in the Water-Gas-Shift Reaction, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 7479, (2004). URL: <https://dx.doi.org/10.1021/jp047086t>
- [145] M. ARESTA und A. DIBENEDETTO, Utilisation of CO<sub>2</sub> as a chemical feedstock: opportunities and challenges, *Dalton Trans*, **2007**, 2975, (2007). URL: <https://dx.doi.org/10.1039/b700658f>
- [146] G. CHINCHEN, P. DENNY, D. PARKER, M. SPENCER und D. WHAN, Mechanism of methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub> mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of <sup>14</sup>C-labelled reactants, *Appl. Catal.*, **30**, 333, (1987). URL: [https://dx.doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84123-8](https://dx.doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84123-8)
- [147] C. A. HUFF und M. S. SANFORD, Cascade Catalysis for the Homogeneous Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18122, (2011). URL: <https://dx.doi.org/10.1021/ja208760j>
- [148] X.-L. DU, X.-P. SUN, C. JIN, Z. JIANG, D. S. SU und J.-Q. WANG, Efficient Hydrogenation of Alkyl Formate to Methanol over Nanocomposite Copper/Alumina Catalysts, *ChemCatChem*, **6**, 3075, (2014). URL: <https://dx.doi.org/10.1002/cctc.201402560>
- [149] A. DALEBROOK, W. GAN, M. GRASEMANN, S. MORET und G. LAURENCZY, Hydrogen storage: Beyond conventional methods, *Chem. Commun.*, **49**, 8735, (2013). URL: <https://dx.doi.org/10.1039/c3cc43836h>
- [150] S. NIAZ, T. MANZOOR und A. H. PANDITH, Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **50**, 457, (2015)
- [151] S. SATYAPAL, J. PETROVIC, C. READ, G. THOMAS und G. ORDAZ, The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements, *Catal. Today*, **120**, 246, (2007). URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2006.09.022>
-

- 
- [152] Y. WANG, J. KOWAL, M. LEUTHOLD und D. U. SAUER, Storage system of renewable energy generated hydrogen for chemical industry, in: *WHEC 2012 Conference Proceedings - 19th World Hydrogen Energy Conference*, (Elsevier Ltd., 2012).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2012.09.076>
- [153] T. K. MANDAL und D. H. GREGORY, Hydrogen storage materials: present scenarios and future directions, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.*, **105**, 21, (2009).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/B818951J>
- [154] R. WILLIAMS, R. S. CRANDALL und A. BLOOM, Use of carbon dioxide in energy storage, *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 381, (1978).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1063/1.90403>
- [155] J. LLORCA, P. RAMÍREZ DE LA PISCINA, J.-A. DALMON und N. HOMS, Transformation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  during Ethanol Steam-Reforming. Activation Process for Hydrogen Production, *Chem. Mater.*, **16**, 3573, (2004).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/cm049311p>
- [156] B. MÜLLER, K. MÜLLER, D. TEICHMANN und W. ARLT, Energiespeicherung mittels Methan und energietragenden Stoffen – ein thermodynamischer Vergleich, *Chemie Ingenieur Technik*, **83**, 2002, (2011).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1002/cite.201100113>
- [157] H. WIENER, B. ZAIDMAN und Y. SASSON, Storage of energy by solutions of alkali formate salts, *Solar Energy*, **43**, 291, (1989).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/0038-092X\(89\)90116-3](https://dx.doi.org/10.1016/0038-092X(89)90116-3)
- [158] H. N. BARHAM und L. W. CLARK, The Decomposition of Formic Acid at Low Temperatures, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4638, (1951).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/ja01154a042>
- [159] P. ALOTTO, M. GUARNIERI und F. MORO, Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **29**, 325, (2014).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.001>
- [160] K. YAMAGUCHI und N. MIZUNO, Supported Ruthenium Catalyst for the Heterogeneous Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen, *Angewandte Chemie*, **114**, 4720, (2002).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1002/1521-3757\(20021202\)114:23<4720::AID-ANGE4720>3.0.CO;2-P](https://dx.doi.org/10.1002/1521-3757(20021202)114:23<4720::AID-ANGE4720>3.0.CO;2-P)
- [161] S.-I. NIWA, F. MIZUKAMI, S. ISOYAMA, T. TSUCHIYA, K. SHIMIZU, S. IMAI und J. IMAMURA, Partial hydrogenation of benzene with ruthenium catalysts prepared by a chemical mixing procedure: Preparation and properties of the catalysts, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **36**, 236, (1986).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1002/jctb.280360506>

- 
- [162] , Herausgeber: G. ERTL, H. KNÖZINGER, F. SCHÜTH und J. WEITKAMP *Characterization of Solid Catalysts*, 2. Auflage, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008).
- [163] J. YATES JR., C. PEDEN, J. HOUSTON und D. GOODMAN, Subsurface penetration of chemisorbed hydrogen isotopes into the Ru(0001) crystal surface, *Surf. Sci.*, **160**, 37, (1985).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)91024-6](https://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(85)91024-6)
- [164] D. UNER, M. PRUSKI und T. KING, Optimization of the Volumetric Hydrogen Chemisorption Technique for Dispersions of Ru/SiO<sub>2</sub> Catalysts, *J. Catal.*, **156**, 60, (1995).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1006/jcat.1995.1231>
- [165] Multiflash. Version 3.9.17 April 2010; abgerufen: 09.12.2014,  
URL: <http://www.kbcat.com/infochem-software/flow-assurance-software-multiflash>
- [166] Eppendorf – Standardanweisung für Pipetten; Abschnitt Technische Spezifikationen.  
URL: [https://www.eppendorf.com/DE-de/downloads/DE-de/155258\\_SOP.pdf](https://www.eppendorf.com/DE-de/downloads/DE-de/155258_SOP.pdf).  
Verfügbar: 2015-03-16
- [167] D. G. RETHWISCH und J. A. DUMESIC, Effect of metal-oxygen bond strength on properties of oxides. 1. Infrared spectroscopy of adsorbed carbon monoxide and carbon dioxide, *Langmuir*, **2**, 73, (1986).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/la00067a013>
- [168] G. ÁGUILA, F. GRACIA und P. ARAYA, CuO and CeO<sub>2</sub> catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub> in the oxidation of CO at low temperature, *Appl. Catal. A*, **343**, 16, (2008).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2008.03.015>
- [169] M. MIHET und M. LAZAR, Effect of Pd and Rh promotion on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for NO reduction by hydrogen for stationary applications, *Chem. Eng. J.*, **251**, 310, (2014).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.079>
- [170] B. J. SCHICHTEL, *Hydrierung von Isomaltulose und Fructose an Ruthenium-Träger-Katalysatoren im Batch- und Trickle-Bed-Reaktor*, Dissertation, TU Darmstadt, (2009),  
URL: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/1427/>
- [171] T. HERRMANN, *Selektivhydrierung von Acetylen unter industriellen tail-end Bedingungen*, Dissertation, TU Darmstadt, (2014),  
URL: <https://tubiblio.ulb.tu-darmstadt.de/65465/>
-

- 
- [172] Analysenzertifikat für Titanium(IV) oxide, anatase, nanopowder, 99.9% (metals basis); Katalog-Nr: 39953; LOT: I13M17.  
URL: <http://www.alfa.com/Certs/certs3/39953-I13M17.pdf>.  
Verfügbar: 2015-04-30
- [173] Y. ZHANG, S. WEI, H. ZHANG, S. LIU, F. NAWAZ und F.-S. XIAO, Nanoporous polymer monoliths as adsorptive supports for robust photocatalyst of Degussa P25, *Journal of Colloid and Interface Science*, **339**, 434, (2009).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.07.050>
- [174] H. TAMURA, A. TANAKA, K.-Y. MITA und R. FURUICHI, Surface Hydroxyl Site Densities on Metal Oxides as a Measure for the Ion-Exchange Capacity, *Journal of Colloid and Interface Science*, **209**, 225, (1999).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1006/jcis.1998.5877>
- [175] J. L. G. FIERROY, *Metal Oxides – Chemistry and Applications*, 1. Auflage, (CRC Press, 2006).
- [176] L. DAMJANOVIC und A. AUROUX, Chapter 11 Heterogeneous catalysis on solids, in: *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Band 5, 387, Herausgeber: MICHAEL E. BROWN AND PATRICK K. GALLAGHER, (Elsevier Science B.V., 2008)
- [177] C.-F. MAO und M. A. SNM VANNICE, High surface area  $\alpha$ -alumina. I.: Adsorption properties and heats of adsorption of carbon monoxide, carbon dioxide, and ethylene, *Appl. Catal. A*, **111**, 151, (1994).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)85049-6](https://dx.doi.org/10.1016/0926-860X(94)85049-6)
- [178] J. KERÄNEN, A. AUROUX, S. EK-HÄRKÖNEN und L. NIINISTÖ, Calorimetric measurements of the acidity of supported vanadium oxides prepared by ALE and impregnation, *Thermochimica Acta*, **379**, 233, (2001).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00621-9](https://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00621-9)
- [179] B. OHTANI, O. PRIETO-MAHANEY, D. LI und R. ABE, What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **216**, 179, (2010).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.024>
- [180] A. TURKI, C. GUILLARD, F. DAPPOZZE, G. BERHAULT, Z. KSIBI und H. KOCHKAR, Design of  $\text{TiO}_2$  nanomaterials for the photodegradation of formic acid – Adsorption isotherms and kinetics study, *J. Photochem. Photobiol. A*, **279**, 8, (2014).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.01.008>
- [181] T. HORIUCHI, T. OSAKI, T. SUGIYAMA, K. SUZUKI und T. MORI, An Estimate of Surface Mobility of  $\text{CO}_2$  on  $\gamma$ -Alumina and MgO-Modified  $\gamma$ -Alumina Above 500 K, *Journal of Colloid and Interface Science*, **204**, 217, (1998).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1006/jcis.1998.5576>



- 
- [182] H. DROPSCH und M. BAERNS, CO adsorption on supported Pd catalysts studied by adsorption microcalorimetry and temperature programmed desorption, *Appl. Catal. A*, **158**, 163, (1997).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00418-8](https://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00418-8)
- [183] R. BOUARAB, O. AKDIM, A. AUROUX, O. CHERIFI und C. MIRODATOS, Effect of MgO additive on catalytic properties of Co/SiO<sub>2</sub> in the dry reforming of methane, *Appl. Catal. A*, **264**, 161, (2004).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2003.12.039>
- [184] F. SOLYMOSI, A. ERDÖHELYI und T. BÁNSÁGI, Methanation of CO<sub>2</sub> on supported rhodium catalyst, *J. Catal.*, **68**, 371, (1981).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90106-8](https://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(81)90106-8)
- [185] M. CALATAYUD, S. E. COLLINS, M. A. BALTANAS und A. L. BONIVARDI, Stability of formate species on  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 1397, (2009).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/B800519B>
- [186] R. A. SANTEN, VAN, Complementary Structure Sensitive and Insensitive Catalytic Relationships, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 57, (2009).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/ar800022m>
- [187] L. JIAO und J. R. REGALBUTO, The synthesis of highly dispersed noble and base metals on silica via strong electrostatic adsorption: I. Amorphous silica, *J. Catal.*, **260**, 329, (2008).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2008.09.022>
- [188] M. HEEMEIER, M. FRANK, J. LIBUDA, K. WOLTER, H. KUHLENBECK, M. BÄUMER und H.-J. FREUND, The influence of OH groups on the growth of rhodium on alumina: a model study, *Catalysis Letters*, **68**, 19, (2000).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1023/A:1019058714724>
- [189] V. MAZZIERI, F. COLOMA-PASCUAL, A. ARCOYA, P. C. L'ARGENTIÈRE und N. S. FÍGOLI, XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Appl. Surf. Sci.*, **210**, 222, (2003).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00146-6](https://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00146-6)
- [190] V. A. MAZZIERI, N. S. FÍGOLI, F.-C. PASCUAL und P. C. L'ARGENTIÈRE, Effect of the support on the selective hydrogenation of benzene over ruthenium catalysts. 1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>, *Catal Lett*, **102**, 79, (2005).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1007/s10562-005-5206-6>
- [191] P. G. JESSOP, L. PHAN, A. CARRIER, S. ROBINSON, C. J. DURR und J. R. HARJANI, A solvent having switchable hydrophilicity, *Green Chem.*, **12**, 809, (2010).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/B926885E>
-

- 
- [192] P. G. JESSOP, L. KOZYCZ, Z. G. RAHAMI, D. SCHOENMAKERS, A. R. BOYD, D. WECHSLER und A. M. HOLLAND, Tertiary amine solvents having switchable hydrophilicity, *Green Chem.*, **13**, 619, (2011).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/C0GC00806K>
- [193] D. A. BULUSHEV, L. JIA, S. BELOSHAPKIN und J. R. H. ROSS, Improved hydrogen production from formic acid on a Pd/C catalyst doped by potassium, *Chem. Commun.*, **48**, 4184, (2012).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/C2CC31027A>
- [194] S.-W. TING, C. HU, J. K. PULLERI und K.-Y. CHAN, Heterogeneous Catalytic Generation of Hydrogen from Formic Acid under Pressurized Aqueous Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 4861, (2012).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/ie2030079>
- [195] C. C. SUTTON, G. V. FRANKS und G. DA SILVA, Modeling the antisymmetric and symmetric stretching vibrational modes of aqueous carboxylate anions, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **134**, 535, (2015).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.062>
- [196] C. REICHARDT, Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität, *Angewandte Chemie*, **77**, 30, (1965).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1002/ange.19650770105>
- [197] U. K. SINGH und M. A. VANNICE, Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts – a review, *Appl. Catal. Gen.*, **213**, 1, (2001).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00885-1](https://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00885-1)
- [198] R. RAJADHYAKSHA und S. KARWA, Solvent effects in catalytic hydrogenation, *Chemical Engineering Science*, **41**, 1765, (1986).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(86\)87055-5](https://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(86)87055-5)
- [199] T. MALLAT, Z. BODNAR, B. MINDER, K. BORSZEKY und A. BAIKER, Nature of Initial Transient Period during Enantioselective Hydrogenation on Pt and Pd, *J. Catal.*, **168**, 183, (1997).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1006/jcat.1997.1630>
- [200] C. CAO und K. L. HOHN, Study of reaction intermediates of methanol decomposition and catalytic partial oxidation on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Appl. Catal. A*, **354**, 26, (2009).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2008.11.003>
- [201] D. CLOTMAN, D. VAN LERBERGHE und T. ZEEGERS-HUYSKENS, Etude par spectrométrie infrarouge de la stoechiométrie des complexes phénols-triéthylamine, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **26**, 1621, (1970).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/0584-8539\(70\)80221-5](https://dx.doi.org/10.1016/0584-8539(70)80221-5)

- 
- [202] M. A. HUSSEIN und D. J. MILLEN, Hydrogen bonding in the gas phase. Part 1.- Infra-red spectroscopic investigation of amine-alcohol systems, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **70**, 685, (1974).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/F29747000685>
- [203] J. V. H. D'ANGELO und A. Z. FRANCESCONI, Gas-Liquid Solubility of Hydrogen in n-Alcohols ( $1 \leq n \leq 4$ ) at Pressures from 3.6 MPa to 10 MPa and Temperatures from 298.15 K to 525.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 671, (2001).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/je000189u>
- [204] E. BRUNNER, Solubility of Hydrogen in Alcohols, *Ber. Bunsenges. f. phys. Chem.*, **83**, 715, (1979).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1002/bbpc.19790830715>
- [205] H. YOSHIDA, Y. ONODERA, S.-I. FUJITA, H. KAWAMORI und M. ARAI, Solvent effects in heterogeneous selective hydrogenation of acetophenone: differences between Rh/C and Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and the superiority of water as a functional solvent, *Green Chem.*, **17**, 1877, (2015).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/C4GC02211D>
- [206] R. LINDEMANN und G. ZUNDEL, Polarizability, proton transfer and symmetry of energy surfaces of carboxylic acid-N-base hydrogen bonds. Infrared investigations, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **73**, 788, (1977).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/F29777300788>
- [207] J. GRATON, M. BERTHELOT, F. BESSEAU und C. LAURENCE, An Enthalpic Scale of Hydrogen-Bond Basicity. 3. Ammonia, Primary, Secondary, and Tertiary Amines, *J. Org. Chem.*, **70**, 7892, (2005).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/jo050535g>
- [208] W. G. COOK und R. A. ROSS, Heterogeneous Interactions of Methylamines on Porous Adsorbents. Part III. The Adsorption Characteristics of Methylamines on  $\gamma$ -alumina and Types '3A' and '13X' 'Molecular Sieves', *Can. J. Chem.*, **51**, 533, (1973).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1139/v73-081>
- [209] C. A. THOMAS, R. J. BONILLA, Y. HUANG und P. G. JESSOP, Hydrogenation of carbon dioxide catalyzed by ruthenium trimethylphosphine complexes – Effect of gas pressure and additives on rate in the liquid phase, *Can. J. Chem.*, **79**, 719, (2001).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1139/v00-200>
- [210] G. A. PITSEVICH, I. Y. DOROSHENKO, V. Y. POGORELOV, V. SABLINSKAS und V. BALEVICIUS, Structure and vibrational spectra of gauche- and trans-conformers of ethanol: Nonempirical anharmonic calculations and FTIR spectra in argon matrices, *Low Temp. Phys.*, **39**, 389, (2013).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1063/1.4801995>
-

- 
- [211] P. GOLUB, I. DOROSHENKO, V. POGORELOV, V. SABLINSKAS, V. BALEVICIUS und J. CEPONKUS, Temperature Evolution of Cluster Structures in Ethanol, *Dataset Pap. Sci.*, **2013**, e473294, (2013).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1155/2013/473294>
- [212] M. WIERZEJEWSKA-HNAT, Z. MIELKE und H. RATAJCZAK, Infrared studies of complexes between carboxylic acids and tertiary amines in argon matrices, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **76**, 834, (1980).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1039/F29807600834>
- [213] M. FALK und A. G. MILLER, Infrared spectrum of carbon dioxide in aqueous solution, *Vibrational Spectroscopy*, **4**, 105, (1992).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/0924-2031\(92\)87018-B](https://dx.doi.org/10.1016/0924-2031(92)87018-B)
- [214] K. MARUSHKEVICH, L. KHRIACHTCHEV, J. LUNDELL, A. DOMANSKAYA und M. RÄSÄNEN, Matrix Isolation and Ab Initio Study of Trans-Trans and Trans-Cis Dimers of Formic Acid, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 3495, (2010).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/jp911515f>
- [215] I. D. REVA, A. M. PLOKHOTNICHENKO, E. D. RADCHENKO, G. G. SHEINA und Y. P. BLAGOI, The IR spectrum of formic acid in an argon matrix, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **50**, 1107, (1994).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/0584-8539\(94\)80033-2](https://dx.doi.org/10.1016/0584-8539(94)80033-2)
- [216] K. O. HARTMAN und I. C. HISATSUNE, Infrared Spectrum of Carbon Dioxide Anion Radical, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1913, (1966).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1063/1.1726961>
- [217] J. GOULDEN und D. MANNING, Infra-red spectroscopy of inorganic materials in aqueous solution, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **23**, 2249, (1967).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80117-X](https://dx.doi.org/10.1016/0584-8539(67)80117-X)
- [218] C. REICHARDT, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3. Auflage, (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1002/3527601791.fmatter/summary>
- [219] D. J. HELDEBRANT, P. K. KOECH, J. E. RAINBOLT, F. ZHENG, T. SMURTHWAITE, C. J. FREEMAN, M. OSS und I. LEITO, Performance of single-component CO<sub>2</sub>-binding organic liquids (CO<sub>2</sub>BOLs) for post combustion CO<sub>2</sub> capture, *Chem. Eng. J.*, **171**, 794, (2011).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.012>
- [220] T. RODIMA, I. KALJURAND, A. PIHL, V. MÄEMETS, I. LEITO und I. A. KOPPEL, Acid-Base Equilibria in Nonpolar Media. 2.<sup>1</sup> Self-Consistent Basicity Scale in THF Solution Ranging from 2-Methoxypyridine to EtP<sub>1</sub>(pyrr) Phosphazene, *J. Org. Chem.*, **67**, 1873, (2002).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/jo016185p>

- 
- [221] Z. PAWLAK, S. KUNA, M. RICHERT, E. GIERZ, M. WISNIEWSKA, A. LIWO und L. CHMURZYNSKI, Acidity constants of 19 protonated N-bases in cyclohexanone, acetone, and butan-2-one, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **23**, 135, (1991).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/S0021-9614\(05\)80289-7](https://dx.doi.org/10.1016/S0021-9614(05)80289-7)
- [222] V. GUTMANN, Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents, *Electrochimica Acta*, **21**, 661, (1976).  
URL: [https://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(76\)85034-7](https://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(76)85034-7)
- [223] M. J. KAMLET, J. L. M. ABBOUD, M. H. ABRAHAM und R. W. TAFT, Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters,  $\pi^*$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$ , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation, *J. Org. Chem.*, **48**, 2877, (1983).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1021/jo00165a018>
- [224] S. NAGA, M. ABE, Y. SUZUKI und H. KOIKE, Ion pair extraction of aliphatic amines with Methyl Orange, *Bunseki Kagaku*, **35**, 87, (1986).  
URL: <https://dx.doi.org/10.2116/bunsekikagaku.35.87>
- [225] F. BESSEAU, J. GRATON und M. BERTHELOT, A Theoretical Evaluation of the  $pK_{HB}$  and  $\Delta H_{HB}^\ominus$  Hydrogen-Bond Scales of Nitrogen Bases, *Chemistry – A European Journal*, **14**, 10656, (2008).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1002/chem.200800977>
- [226] O. MITSUI und Y. FUKUOKA, (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), Process for producing a cycloolefin, **US4678861**, (1987).  
URL: <https://www.google.com/patents/US4678861>
- [227] C. DONZE, P. KOROVCHENKO, P. GALLEZOT und M. BESSON, Aerobic selective oxidation of (hetero)aromatic primary alcohols to aldehydes or carboxylic acids over carbon supported platinum, *Appl. Catal. B*, **70**, 621, (2007).  
URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.01.029>

# Anhang A

## Appendix

### A.1 Verwendete Chemikalien

**Tabelle A.1:** Verwendete Chemikalien.

| Substanz   | Hersteller                             | Katalog-Nr. | LOT-Nr.   | Reinheit<br>/%    |
|--|--|-------------|-----------|-------------------|
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA         | Alfa Aesar GmbH & Co. KG               | 39812       | –         | 99.97             |
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -KL, Y40753 | CRI Catalyst Leuna GmbH                | –           | –         | –                 |
| $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y42643    | CRI Catalyst Leuna GmbH                | –           | –         | –                 |
| C/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y37699 | CRI Catalyst Leuna GmbH                | –           | –         | –                 |
| Titandioxid, P25                                     | Evonik Industries AG (ehemals Degussa) | –           | RV2008    | –                 |
| Titandioxid, Anatas                                  | Alfa Aesar GmbH & Co. KG               | 39953       | I13M17    | 99.9              |
| Titandioxid, Rutil                                   | Sigma-Aldrich Chemie GmbH              | 20475-7     | 02724BF   | 99.99             |
| Siliciumdioxid, Aerosil 200                          | Evonik Industries AG (ehemals Degussa) | –           | –         | –                 |
| Magnesiumoxid  | Sigma-Aldrich Chemie GmbH              | 34,279-3HX  | 05912DX   | 99.99             |
| Farbruß, Black Pearls 2000                           | Cabot Aerogel GmbH                     | –           | 03/29/05  | –                 |
| Zinkoxid   | Sigma-Aldrich Chemie GmbH              | 96479       | –         | ≥99.9             |
| RuCl <sub>3</sub> , wasserfrei                       | Alfa Aesar GmbH & Co. KG               | 11808       | –         | 99.99             |
| Ru(NO)NO <sub>3</sub>                                | Alfa Aesar GmbH & Co. KG               | 12175       | –         | 31.3 <sup>1</sup> |
| CuNO <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O               | Merck KGaA                             | 1.02753     | A695253   | 99.5              |
| CoNO <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O               | Alfa Aesar GmbH & Co. KG               | 10694       | 23282     | 99.999            |
| PdNO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O                 | Alfa Aesar GmbH & Co. KG               | 11035       | J18X023   | 99.9              |
| NH <sub>3</sub> -Lösung                              | Carl Roth GmbH & Co. KG                | 6774.1      | 281172976 | 25                |
| NaOH-Lösung  | Carl Roth GmbH & Co. KG                | 4351.1      | –         | 25                |
| HCl-Lösung   | Carl Roth GmbH & Co. KG                | P074.03     | 441178472 | 33                |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Lösung               | VWR International GmbH                 | 20626.292   | 11E200020 | 85                |
| p-Toluolsulfonsäure                                  | Sigma-Aldrich Chemie GmbH              | T35920      | BCBB6920V | 98.5              |
| Pinakol  | Alfa Aesar GmbH & Co. KG               | B25006      | 10154711  | 99                |
| Aluminium- <i>tri-sec</i> -Butanolat                 | Sigma-Aldrich Chemie GmbH              | 201073      | MKBF5574V | 97                |

... Fortsetzung auf folgender Seite

... Fortsetzung von vorheriger Seite

| Substanz                                       | Hersteller                                    | Katalog-Nr.        | LOT-Nr.   | Reinheit<br>/% |
|--|---|--------------------|-----------|----------------|
| Ameisensäure                                   | Carl Roth GmbH & Co. KG                       | 4724.3             | 471179301 | ≥98            |
| Ameisensäure-<br>Triethylamin-Komplex<br>(5:2) | Sigma-Aldrich Chemie GmbH<br>(ehem. Fluka)    | 6561               | BCBF4424V | ≥99.0          |
| Propionsäure                                   | Sigma-Aldrich Chemie GmbH<br>(ehem. Fluka)    | 81910              | 410892/1  | >99.5          |
| Ethylformiat                                   | Sigma-Aldrich Chemie GmbH                     | 291056             | STBB7532V | 97             |
| Methylformiat                                  | Sigma-Aldrich Chemie GmbH                     | 112682             | 67096BPV  | 99             |
| Ethanol, absolut                               | Carl Roth GmbH & Co. KG                       | 9065.2             | –         | ≥99.8          |
| Ethanol, vergällt (mit<br>MEK)                 | Carl Roth GmbH & Co. KG                       | K928.1             | –         | ≥99.8          |
| Methanol                                       | Carl Roth GmbH & Co. KG                       | HN41.2             | –         | 99.98          |
| 1-Propanol                                     | Carl Roth GmbH & Co. KG                       | 9169.1             | 453205750 | ≥99.5          |
| 2-Propanol                                     | Carl Roth GmbH & Co. KG                       | 9866.1             | 74210077  | ≥99.5          |
| Aceton   | Biesterfeld Chemikaliendistri-<br>bution GmbH | –                  | –         | ≥99.6          |
| Tetrahydrofuran                                | Carl Roth GmbH & Co. KG                       | 6788.1             | –         | ≥99.5          |
| n-Hexan  | Carl Roth GmbH & Co. KG                       | T908.1             | 300014CR  | ≥99            |
| 1,4-Dioxan                                     | Carl Roth GmbH & Co. KG                       | 4626.1             | 144199738 | ≥99.5          |
| Chloroform                                     | Merck KGaA                                    | 1.02445            | K31917145 | >99            |
| Acetonitril                                    | Sigma-Aldrich Chemie GmbH                     | 271004             | STBD4368V | 99.8           |
| Toluol   | Carl Roth GmbH & Co. KG                       | 7346.2             | 682551    | 99.9           |
| Cyclohexan                                     | Carl Roth GmbH & Co. KG                       | 7333.2             | 637601    | 99.9           |
| Cyclohexen                                     | Carl Roth GmbH & Co. KG                       | A11359             | 10157912  | 99             |
| Trimethylamin (in EtOH)                        | Sigma-Aldrich Chemie GmbH                     | 92260              | BCBK4146V | 31–35          |
| Triethylamin                                   | Carl Roth GmbH & Co. KG                       | X875.4             | –         | ≥99.5          |
| Tripropylamin                                  | Sigma-Aldrich Chemie GmbH                     | 143979             | BCBG3626V | ≥98            |
| Tributylamin                                   | Research Chemical Ltd.                        | 14868              | H6405A    | 99             |
| Diethylamin                                    | Alfa Aesar GmbH & Co. KG                      | A11716             | 10151109  | >99            |
| Diisopropylamin                                | Sigma-Aldrich Chemie GmbH                     | 471224             | BCBK9554V | ≥99.5          |
| Monoethanolamin                                | Alfa Aesar GmbH & Co. KG                      | A11697             | 10156062  | >98            |
| n-Butylamin                                    | Alfa Aesar GmbH & Co. KG                      | L03575             | 10159718  | 99             |
| Argon  | Linde AG                                      | –                  | –         | 5.0            |
| Wasserstoff                                    | Linde AG                                      | –                  | –         | 5.0            |
| Kohlendioxid                                   | Linde AG                                      | –                  | –         | 5.0            |
| Helium   | Linde AG                                      | –                  | –         | 5.0            |
| Methan in Stickstoff                           | Air Liquide                                   | 27316632/126029948 |           | 0.1 vol        |
| Kohlenmonoxid in Argon                         | Air Liquide                                   | 27373837/136831932 |           | 2.53 vol       |
| Sauerstoff in Helium                           | Air Liquide                                   | 27332173/129066752 |           | 4.98 vol       |

## A.2 Parameter der gaschromatographischen Methoden

**Tabelle A.2:** Methodenparameter zur Gaschromatographie.

|                                    | Flüssigphase   |                                      | Gasphase   |
|------------------------------------|--|--------------------------------------|--|
|                                    | Säule 1  | Säule 2                              |  |
| <b>Gaschromatograph</b>            | Shimadzu GC-2010+  |                                      | HP 5980 Series II  |
| Säulentyp                          | Rt-QBond   | BGB-FFAP                             | Rt-ShinCarbon ST   |
| Dimensionen                        | 30 m, 0.53 mm ID, 0.20 $\mu\text{m}$   | 30 m, 0.25 mm ID, 0.25 $\mu\text{m}$ | 2 m, 0.53 mm ID, gepackt   |
| Säulenfluss                        | 7.5 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$   | 0.8 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$   | 1.8 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$   |
| Temperaturprogramm                 | 60° C $\xrightarrow{2.5 \text{ min}}$ 60° C $\xrightarrow{20 \frac{\text{K}}{\text{min}}}$ 250° C $\xrightarrow{6.5 \text{ min}}$ 250° C |                                      | 35° C $\xrightarrow{3 \text{ min}}$ 35° C $\xrightarrow{8 \frac{\text{K}}{\text{min}}}$ 120° C |
| <b>Detektorparameter</b>           |  |                                      |  |
| Typ                                | FID  | TCD                                  | TCD  |
| Temperatur                         | 270° C   |                                      | 120° C   |
| Spülgasfluss (Helium)              | 30 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$  | 8 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$     | 16 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$  |
| Brenngasfluss H <sub>2</sub> /Luft | 40/400 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$  | –                                    | –  |
| Filamentstrom                      | –  | 50 mA                                | Einstellung H <sub>2</sub> /He als Trägergas   |
| <b>Injektorparameter</b>           |  |                                      |  |
| Injektionsvolumen                  | 0.5 $\mu\text{l}$  | 0.5 $\mu\text{l}$                    | 150 $\mu\text{l}$  |
| Einstichtiefe                      | 10 mm  | 10 mm                                | –  |
| Injektortemperatur                 | 270° C   | 270° C                               | 120° C   |
| Trägergas                          | Helium   | Helium                               | Helium   |
| Splitverhältnis                    | 3  | 3                                    | 25   |



### A.3 Daten zum Belastungstest der Gaschromatographie

**Tabelle A.3:** Rohdaten zum Belastungstest der endgültigen Säulenkonfiguration der Gaschromatographie. Erläuterungen siehe Text auf Seite 43.

| Test<br>/ -     | EtOH, FID   |  |             |             | EtFor                                      |             |             |  | NEt <sub>3</sub> , FID |             |  |             | NEt <sub>3</sub> , TCD |  |             |  |
|-----------------|-------------|--|-------------|-------------|--|-------------|-------------|--|------------------------|-------------|--|-------------|------------------------|--|-------------|--|
|                 | RT<br>/ min | Fläche<br>/ $\mu\text{V} \cdot \text{min}$ | A/H<br>/min | RT<br>/ min | Fläche<br>/ $\mu\text{V} \cdot \text{min}$ | A/H<br>/min | RT<br>/ min | Fläche<br>/ $\mu\text{V} \cdot \text{min}$ | A/H<br>/min            | RT<br>/ min | Fläche<br>/ $\mu\text{V} \cdot \text{min}$ | A/H<br>/min | RT<br>/ min            | Fläche<br>/ $\mu\text{V} \cdot \text{min}$ | A/H<br>/min |  |
| 1               | 6.73        | 1.252·10 <sup>8</sup>                      | 7.94        | 8.13        | 4.399·10 <sup>5</sup>                      | 2.10        | 11.03       | 4.778·10 <sup>7</sup>                      | 7.14                   | 1.29        | 50239                                      | 5.4         |                        |  |             |  |
| 2               | 6.73        | 1.210·10 <sup>8</sup>                      | 7.84        | 8.14        | 4.144·10 <sup>5</sup>                      | 2.07        | 11.03       | 4.616·10 <sup>7</sup>                      | 7.12                   | 1.29        | 49326                                      | 5.46        |                        |  |             |  |
| 3               | 6.73        | 1.246·10 <sup>8</sup>                      | 7.93        | 8.14        | 4.342·10 <sup>5</sup>                      | 2.08        | 11.03       | 4.749·10 <sup>7</sup>                      | 7.17                   | 1.29        | 51219                                      | 5.43        |                        |  |             |  |
| 4               | 6.73        | 1.224·10 <sup>8</sup>                      | 7.86        | 8.14        | 4.193·10 <sup>5</sup>                      | 2.07        | 11.04       | 4.667·10 <sup>7</sup>                      | 7.11                   | 1.29        | 50070                                      | 5.34        |                        |  |             |  |
| 5               | 6.73        | 1.231·10 <sup>8</sup>                      | 7.82        | 8.14        | 4.225·10 <sup>5</sup>                      | 2.07        | 11.03       | 4.690·10 <sup>7</sup>                      | 7.12                   | 1.29        | 50662                                      | 5.35        |                        |  |             |  |
| 6               | 6.74        | 1.241·10 <sup>8</sup>                      | 7.89        | 8.14        | 4.279·10 <sup>5</sup>                      | 2.08        | 11.04       | 4.729·10 <sup>7</sup>                      | 7.13                   | 1.29        | 50891                                      | 5.31        |                        |  |             |  |
| 7               | 6.74        | 1.227·10 <sup>8</sup>                      | 7.83        | 8.14        | 4.227·10 <sup>5</sup>                      | 2.08        | 11.04       | 4.677·10 <sup>7</sup>                      | 7.11                   | 1.29        | 50846                                      | 5.36        |                        |  |             |  |
| 8               | 6.73        | 1.252·10 <sup>8</sup>                      | 7.94        | 8.14        | 4.372·10 <sup>5</sup>                      | 2.09        | 11.04       | 4.776·10 <sup>7</sup>                      | 7.16                   | 1.29        | 51292                                      | 5.28        |                        |  |             |  |
| 9               | 6.74        | 1.244·10 <sup>8</sup>                      | 7.95        | 8.14        | 4.328·10 <sup>5</sup>                      | 2.06        | 11.04       | 4.741·10 <sup>7</sup>                      | 7.13                   | 1.29        | 51252                                      | 5.24        |                        |  |             |  |
| 10              | 6.74        | 1.233·10 <sup>8</sup>                      | 7.90        | 8.15        | 4.264·10 <sup>5</sup>                      | 2.10        | 11.04       | 4.699·10 <sup>7</sup>                      | 7.09                   | 1.29        | 50818                                      | 5.24        |                        |  |             |  |
| 11              | 6.74        | 1.208·10 <sup>8</sup>                      | 7.84        | 8.15        | 4.099·10 <sup>5</sup>                      | 2.06        | 11.04       | 4.606·10 <sup>7</sup>                      | 7.12                   | 1.29        | 50047                                      | 5.23        |                        |  |             |  |
| 12              | 6.74        | 1.228·10 <sup>8</sup>                      | 7.88        | 8.15        | 4.255·10 <sup>5</sup>                      | 2.07        | 11.04       | 4.684·10 <sup>7</sup>                      | 7.10                   | 1.29        | 50973                                      | 5.22        |                        |  |             |  |
| 13              | 6.74        | 1.240·10 <sup>8</sup>                      | 7.90        | 8.15        | 4.296·10 <sup>5</sup>                      | 2.07        | 11.04       | 4.726·10 <sup>7</sup>                      | 7.12                   | 1.28        | 51458                                      | 5.17        |                        |  |             |  |
| 14              | 6.74        | 1.234·10 <sup>8</sup>                      | 7.90        | 8.15        | 4.251·10 <sup>5</sup>                      | 2.09        | 11.04       | 4.701·10 <sup>7</sup>                      | 7.12                   | 1.28        | 51518                                      | 5.14        |                        |  |             |  |
| 15              | 6.74        | 1.224·10 <sup>8</sup>                      | 7.80        | 8.15        | 4.197·10 <sup>5</sup>                      | 2.07        | 11.05       | 4.659·10 <sup>7</sup>                      | 7.11                   | 1.28        | 51153                                      | 5.12        |                        |  |             |  |
| 16              | 6.74        | 1.230·10 <sup>8</sup>                      | 7.90        | 8.15        | 4.229·10 <sup>5</sup>                      | 2.10        | 11.05       | 4.682·10 <sup>7</sup>                      | 7.07                   | 1.28        | 51150                                      | 5.09        |                        |  |             |  |
| 17              | 6.75        | 1.214·10 <sup>8</sup>                      | 7.84        | 8.15        | 4.119·10 <sup>5</sup>                      | 2.06        | 11.05       | 4.622·10 <sup>7</sup>                      | 7.08                   | 1.28        | 50808                                      | 5.1         |                        |  |             |  |
| 18              | 6.74        | 1.228·10 <sup>8</sup>                      | 7.90        | 8.15        | 4.189·10 <sup>5</sup>                      | 2.10        | 11.05       | 4.675·10 <sup>7</sup>                      | 7.09                   | 1.28        | 50911                                      | 5.05        |                        |  |             |  |
| Mittelwert      | 6.74        | 1.231·10 <sup>8</sup>                      | 7.88        | 8.14        | 4.245·10 <sup>5</sup>                      | 2.08        | 11.04       | 4.693·10 <sup>7</sup>                      | 7.12                   | 1.29        | 50812.9                                    | 5.25        |                        |  |             |  |
| Std.-Abweichung | 0.00        | 1.308·10 <sup>6</sup>                      | 0.04        | 0.00        | 8289                                       | 0.01        | 0.01        | 5.049·10 <sup>5</sup>                      | 0.03                   | 0.00        | 567.4                                      | 0.12        |                        |  |             |  |
| Fehler / %      | 0.07        | 1.06                                       | 0.57        | 0.06        | 1.95                                       | 0.70        | 0.05        | 1.08                                       | 0.36                   | 0.29        | 1.12                                       | 2.35        |                        |  |             |  |

**Tabelle A.4:** Fortsetzung der Rohdaten zum Belastungstest.

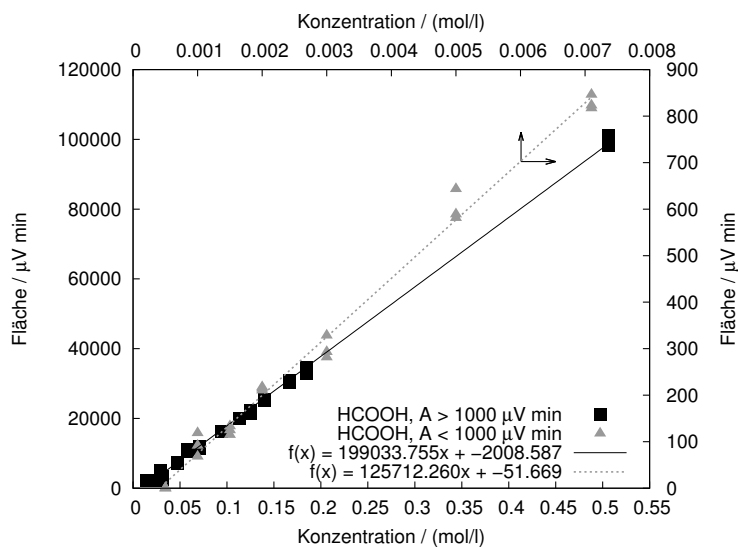
| Test<br>/ -     | EtOH, FID            |                       |                      | RT<br>/ min | EtFor                 |                      |             | RT<br>/ min           | NEt <sub>3</sub> , FID |             |         | RT<br>/ min | NEt <sub>3</sub> , TCD |  |
|-----------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-------------|-----------------------|----------------------|-------------|-----------------------|------------------------|-------------|---------|-------------|------------------------|--|
|                 | Fläche<br>/ μV * min | A/H<br>/min           | Fläche<br>/ μV * min |             | A/H<br>/min           | Fläche<br>/ μV * min | A/H<br>/min |                       | Fläche<br>/ μV * min   | A/H<br>/min |         |             |                        |  |
| 1               | 6.73                 | 1.252·10 <sup>8</sup> | 7.94                 | 8.13        | 4.399·10 <sup>5</sup> | 2.10                 | 11.03       | 4.778·10 <sup>7</sup> | 7.14                   | 1.29        | 50239   | 5.4         |                        |  |
| 2               | 6.73                 | 1.210·10 <sup>8</sup> | 7.84                 | 8.14        | 4.144·10 <sup>5</sup> | 2.07                 | 11.03       | 4.616·10 <sup>7</sup> | 7.12                   | 1.29        | 49326   | 5.46        |                        |  |
| 3               | 6.73                 | 1.246·10 <sup>8</sup> | 7.93                 | 8.14        | 4.342·10 <sup>5</sup> | 2.08                 | 11.03       | 4.749·10 <sup>7</sup> | 7.17                   | 1.29        | 51219   | 5.43        |                        |  |
| 4               | 6.73                 | 1.224·10 <sup>8</sup> | 7.86                 | 8.14        | 4.193·10 <sup>5</sup> | 2.07                 | 11.04       | 4.667·10 <sup>7</sup> | 7.11                   | 1.29        | 50070   | 5.34        |                        |  |
| 5               | 6.73                 | 1.231·10 <sup>8</sup> | 7.82                 | 8.14        | 4.225·10 <sup>5</sup> | 2.07                 | 11.03       | 4.690·10 <sup>7</sup> | 7.12                   | 1.29        | 50662   | 5.35        |                        |  |
| 6               | 6.74                 | 1.241·10 <sup>8</sup> | 7.89                 | 8.14        | 4.279·10 <sup>5</sup> | 2.08                 | 11.04       | 4.729·10 <sup>7</sup> | 7.13                   | 1.29        | 50891   | 5.31        |                        |  |
| 7               | 6.74                 | 1.227·10 <sup>8</sup> | 7.83                 | 8.14        | 4.227·10 <sup>5</sup> | 2.08                 | 11.04       | 4.677·10 <sup>7</sup> | 7.11                   | 1.29        | 50846   | 5.36        |                        |  |
| 8               | 6.73                 | 1.252·10 <sup>8</sup> | 7.94                 | 8.14        | 4.372·10 <sup>5</sup> | 2.09                 | 11.04       | 4.776·10 <sup>7</sup> | 7.16                   | 1.29        | 51292   | 5.28        |                        |  |
| 9               | 6.74                 | 1.244·10 <sup>8</sup> | 7.95                 | 8.14        | 4.328·10 <sup>5</sup> | 2.06                 | 11.04       | 4.741·10 <sup>7</sup> | 7.13                   | 1.29        | 51252   | 5.24        |                        |  |
| 10              | 6.74                 | 1.233·10 <sup>8</sup> | 7.90                 | 8.15        | 4.264·10 <sup>5</sup> | 2.10                 | 11.04       | 4.699·10 <sup>7</sup> | 7.09                   | 1.29        | 50818   | 5.24        |                        |  |
| 11              | 6.74                 | 1.208·10 <sup>8</sup> | 7.84                 | 8.15        | 4.099·10 <sup>5</sup> | 2.06                 | 11.04       | 4.606·10 <sup>7</sup> | 7.12                   | 1.29        | 50047   | 5.23        |                        |  |
| 12              | 6.74                 | 1.228·10 <sup>8</sup> | 7.88                 | 8.15        | 4.255·10 <sup>5</sup> | 2.07                 | 11.04       | 4.684·10 <sup>7</sup> | 7.10                   | 1.29        | 50973   | 5.22        |                        |  |
| 13              | 6.74                 | 1.240·10 <sup>8</sup> | 7.90                 | 8.15        | 4.296·10 <sup>5</sup> | 2.07                 | 11.04       | 4.726·10 <sup>7</sup> | 7.12                   | 1.28        | 51458   | 5.17        |                        |  |
| 14              | 6.74                 | 1.234·10 <sup>8</sup> | 7.90                 | 8.15        | 4.251·10 <sup>5</sup> | 2.09                 | 11.04       | 4.701·10 <sup>7</sup> | 7.12                   | 1.28        | 51518   | 5.14        |                        |  |
| 15              | 6.74                 | 1.224·10 <sup>8</sup> | 7.80                 | 8.15        | 4.197·10 <sup>5</sup> | 2.07                 | 11.05       | 4.659·10 <sup>7</sup> | 7.11                   | 1.28        | 51153   | 5.12        |                        |  |
| 16              | 6.74                 | 1.230·10 <sup>8</sup> | 7.90                 | 8.15        | 4.229·10 <sup>5</sup> | 2.10                 | 11.05       | 4.682·10 <sup>7</sup> | 7.07                   | 1.28        | 51150   | 5.09        |                        |  |
| 17              | 6.75                 | 1.214·10 <sup>8</sup> | 7.84                 | 8.15        | 4.119·10 <sup>5</sup> | 2.06                 | 11.05       | 4.622·10 <sup>7</sup> | 7.08                   | 1.28        | 50808   | 5.1         |                        |  |
| 18              | 6.74                 | 1.228·10 <sup>8</sup> | 7.90                 | 8.15        | 4.189·10 <sup>5</sup> | 2.10                 | 11.05       | 4.675·10 <sup>7</sup> | 7.09                   | 1.28        | 50911   | 5.05        |                        |  |
| Mittelwert      | 6.74                 | 1.231·10 <sup>8</sup> | 7.88                 | 8.14        | 4.245·10 <sup>5</sup> | 2.08                 | 11.04       | 4.693·10 <sup>7</sup> | 7.12                   | 1.29        | 50812.9 | 5.25        |                        |  |
| Std.-Abweichung | 0.00                 | 1.308·10 <sup>6</sup> | 0.04                 | 0.00        | 8289                  | 0.01                 | 0.01        | 5.049·10 <sup>5</sup> | 0.03                   | 0.00        | 567.4   | 0.12        |                        |  |
| Fehler / %      | 0.07                 | 1.06                  | 0.57                 | 0.06        | 1.95                  | 0.70                 | 0.05        | 1.08                  | 0.36                   | 0.29        | 1.12    | 2.35        |                        |  |

## A.4 Übersicht über die verwendeten externen Standards

**Tabelle A.5:** Verwendete externe Standards (RT = Retentionszeit).

| Substanz                       | RT im FID-Signal / min | Störung | RT im TCD-Signal / min | Störung                   |
|--------------------------------|------------------------|---------|------------------------|---------------------------|
| Acetonitril                    | 8.643                  | keine   | 2.08                   | Wasser                    |
| Chloroform                     | 9.25                   | MEK     | 2.14                   | Wasser                    |
| Cyclohexan                     | 10.06                  | keine   | 1.23                   | NEt <sub>3</sub>          |
| Cyclohexen                     | 10.14                  | keine   | 1.33                   | NEt <sub>3</sub>          |
| Diethylether                   | 8.05                   | EtFor   | 1.16                   | NEt <sub>3</sub> /Gaspeak |
| 1,4-Dioxan                     | 10.26                  | keine   | 2.58                   | keine                     |
| <i>tert</i> -Butyl-Methylester | 9.19                   | MEK     | 1.20                   | NEt <sub>3</sub> /Gaspeak |
| Hexan                          | 9.75                   | keine   | 1.15                   | Gaspeak                   |
| THF                            | 9.2                    | MEK     | 1.46                   | NEt <sub>3</sub>          |

## A.5 Kalibration der Gaschromatographie



**Abbildung A.1:** Kalibration für Ameisensäure in der Gaschromatographie. Es werden zwei Kalibrationsgeraden verwendet, einmal für  $A < 1000 \mu\text{V min}$  und einmal für  $A > 1000 \mu\text{V min}$ .

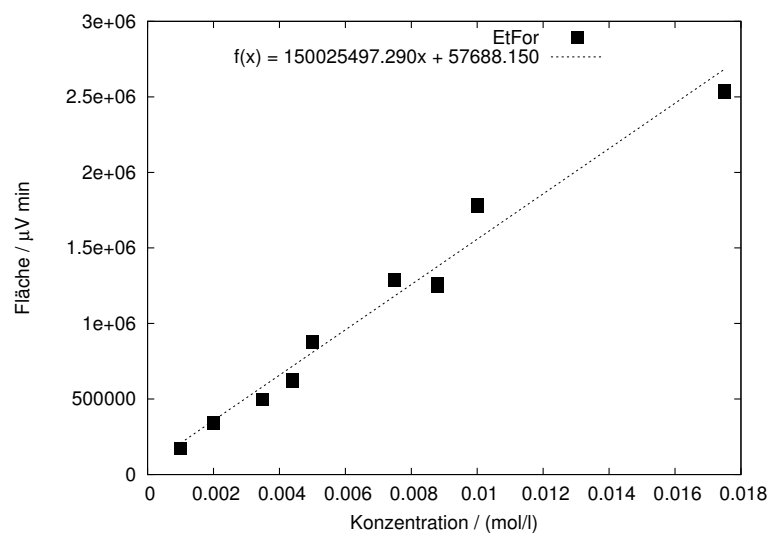


Abbildung A.2: Kalibration für Ethylformiat in der Gaschromatographie.

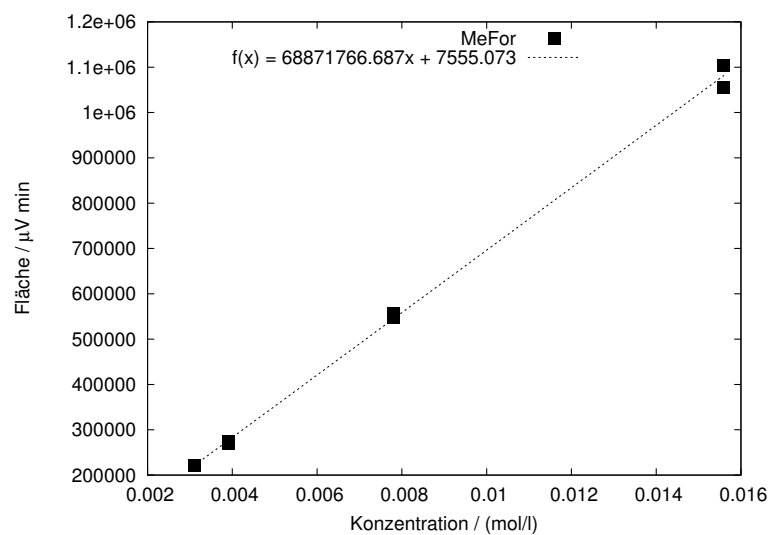


Abbildung A.3: Kalibration für Methylformiat in der Gaschromatographie.

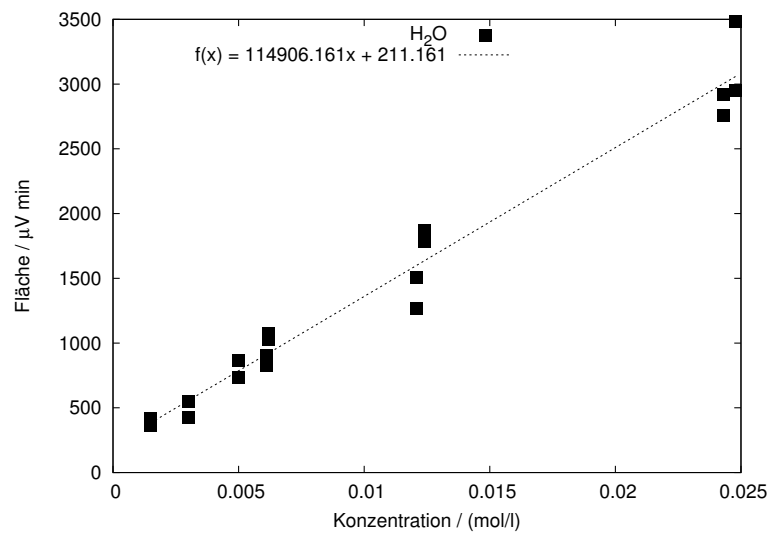


Abbildung A.4: Kalibration für Wasser in der Gaschromatographie.

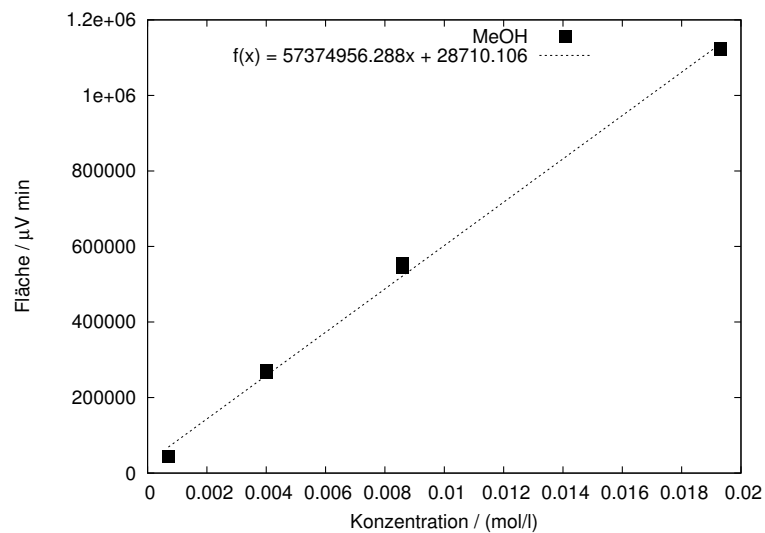
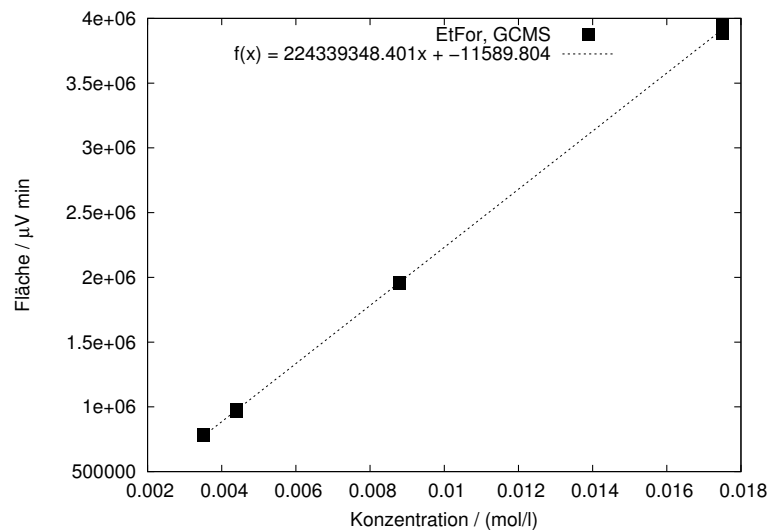
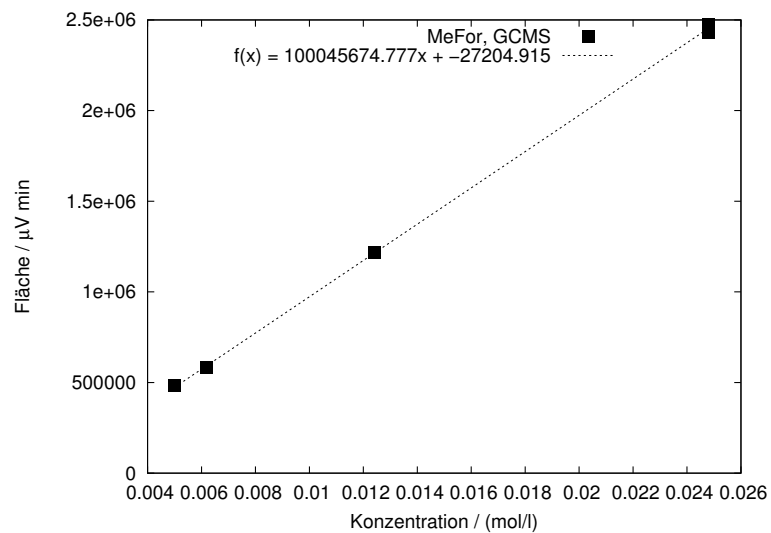


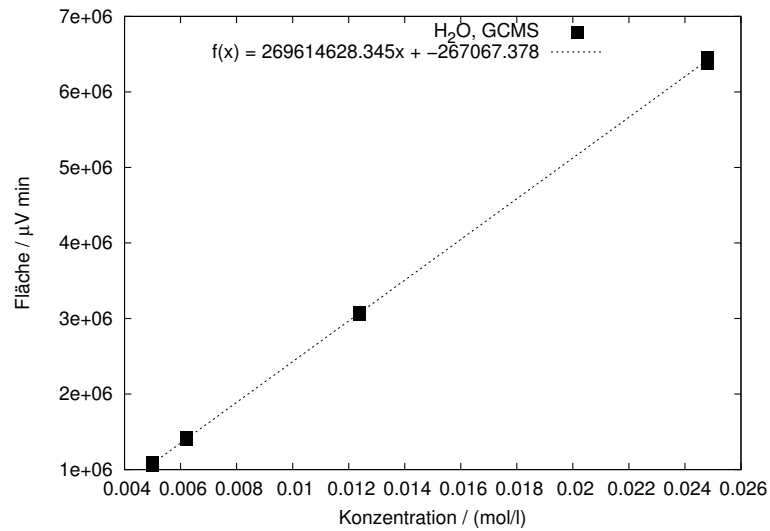
Abbildung A.5: Kalibration für Methanol in der Gaschromatographie.



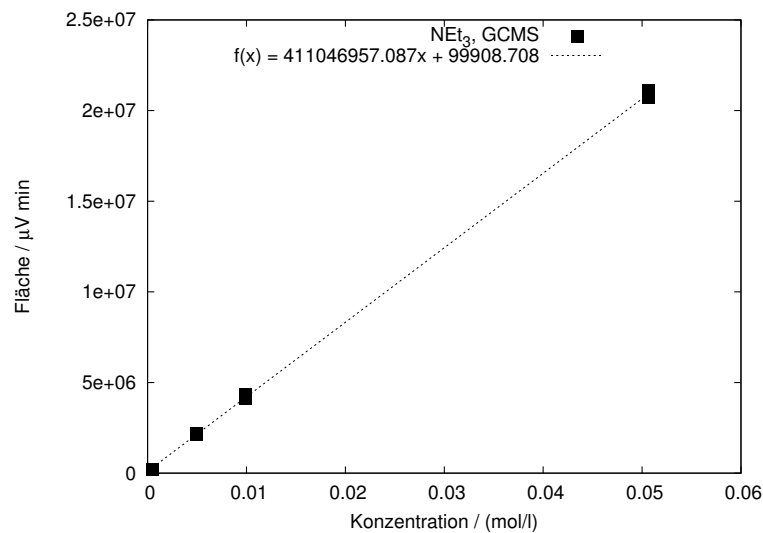
**Abbildung A.6:** Kalibration für Ethylformiat in der Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie.



**Abbildung A.7:** Kalibration für Methylformiat in der Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie.



**Abbildung A.8:** Kalibration für Wasser in der Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie.



**Abbildung A.9:** Kalibration für Triethylamin in der Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie.

## A.6 Methodenparameter der GC-MS

**Tabelle A.6:** Daten der Messmethoden der GC-MS.

|                          | Bestimmung der Aminkonzentration  | Identifizierung der Nebenprodukte   |
|--------------------------|---|---|
| <b>Gaschromatograph</b>  | Shimadzu GCMS-QP2010 SE   |   |
| Säulentyp                | Rt-StabilWax  | Rt-Qbond + SGE Leersäule  |
| Dimensionen              | 30 m, 0.25 mm ID, 0.25 $\mu$ m Schicht  | 30 m, 0.53 mm ID, 0.20 $\mu$ m Schicht +<br>4.3 m, 0.1 mm ID, leer  |
| Säulenfluss              | 1.4 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$  | 3.4 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$  |
| Temperaturprogramm       | 50° C $\xrightarrow{4 \text{ min}}$ 50° C $\xrightarrow{20 \frac{\text{K}}{\text{min}}}$ 160° C | 60° C $\xrightarrow{0.5 \text{ min}}$ 60° C $\xrightarrow{20 \frac{\text{K}}{\text{min}}}$ 200° C $\xrightarrow{14.5 \text{ min}}$ 200° C<br>200° C $\xrightarrow{20 \frac{\text{K}}{\text{min}}}$ 250° C $\xrightarrow{20 \text{ min}}$ 250° C |
| <b>Detektorparameter</b> |   |   |
| Typ                      | MSD   | MSD   |
| Ionenquellentemperatur   | 220° C  | 200° C  |
| Interfacetemperatur      | 220° C  | 200° C  |
| Filamentspannung         | 1.5 kV  | 1.5 kV  |
| <b>Injektorparameter</b> |   |   |
| Injektionsvolumen        | 0.5 $\mu$ l   | 0.5 $\mu$ l   |
| Einstichtiefe            | 10 mm   | 10 mm   |
| Injektortemperatur       | 260° C  | 250° C  |
| Trärgas                  | Helium  | Helium  |
| Splitverhältnis          | 50  | 5   |



**Tabelle A.7:** Peakzuordnung in der GC-MS. (Neben-)Produkte sind mit einem \* gekennzeichnet.

| Retentionszeit / min | Stoff               |
|----------------------|---------------------|
| 13.0                 | Stickstoff          |
| 13.5                 | Kohlendioxid        |
| 15.6                 | Wasser*             |
| 17.0                 | Methanol*           |
| 17.7                 | Acetaldehyd*        |
| 19.5                 | Ethanol             |
| 22.6                 | Ethylformiat*       |
| 27.6                 | 2-Butanon           |
| 28.6                 | Essigsäure*         |
| 28.9                 | $\pm$ -2-Butanol*   |
| 30.2                 | 2-Butenal           |
| 31.3                 | 1-Butanol*          |
| 32.5                 | 3-Methyl-2-Butanon  |
| 36.0                 | Triethylamin        |
| > 45                 | 6-Methyl-3-Heptanon |

## A.7 Bandenzuweisung der Komponenten in der ATR-IR

Siehe folgende Seite.

**Tabelle A.8:** Bandenzuweisung der ATR-IR-Spektren (Ethanol: [210, 211]; Triethylamin: [212]; Kohlendioxid: [213]; Ameisensäure: [214, 215]; Ethylformiat: anhand von Daten von Ameisensäure und Ethanol; CO<sub>2</sub>-NEt<sub>3</sub>-Addukt, HCOOH-NEt<sub>3</sub>-Addukt: [216, 206, 217])

| Schwingung                                | Ethanol         | Triethylamin | Kohlendioxid | Ameisensäure             | Ethylformiat    | Wasser | CO <sub>2</sub> -NEt <sub>3</sub> -Addukt | HCOOH-NEt <sub>3</sub> -Addukt |
|---|-----------------|--------------|--------------|--------------------------|-----------------|--------|---|--------------------------------|
|   |                 |              |              | ... / $\frac{1}{cm}$ ... |                 |        |   |                                |
| $\tau^{HOH}$                              | -               | -            | -            | -                        | -               | <700   | -   | -                              |
| $\rho^{C=O}$                              | -               | -            | 658          | -                        | -               | -      | -   | -                              |
| $\tau^{COH}$                              | -               | -            | -            | 670                      | -               | -      | -   | -                              |
| $\delta^{CH_2}_{rock}$                    | -               | 740          | -            | -                        | -               | -      | -   | -                              |
| $\omega^{CH_2 u CH_3}$                    | 805             | 800          | -            | -                        | 816             | -      | -   | -                              |
| $\delta^{OH}$                             | -               | -            | -            | 819                      | -               | -      | -   | -                              |
| Gerüstschwingungen                        | 880, 1048, 1090 | 1078, 1088   | -            | -                        | 841, 1152, 1184 | -      | -   | -                              |
| $\nu^{CO}$                                | -               | -            | -            | 1180                     | -               | -      | -   | -                              |
| $\nu^{CN}$                                | -               | 1207         | -            | -                        | -               | -      | -   | -                              |
| $\delta^{CH_2}_{tw.}$                     | 1280            | -            | -            | -                        | -               | -      | -   | -                              |
| $\delta^{CH_2}$                           | -               | 1295         | -            | -                        | -               | -      | -   | -                              |
| $\delta^{CH_2}_{wag.}$                    | -               | -            | -            | -                        | 1304            | -      | -   | -                              |
| $\tau^{CH} + \omega^{CH_2} + \delta^{OH}$ | 1330            | -            | -            | -                        | -               | -      | -   | -                              |
| $\delta^{CH}$                             | -               | -            | -            | 1354                     | -               | -      | -   | -                              |
| $\delta^{CH_3}_s$                         | 1380            | -            | -            | -                        | 1387            | -      | -   | -                              |
| $\delta^{CH_2 u CH_3}$                    | -               | 1380         | -            | -                        | -               | -      | -   | -                              |
| $\nu^{CO_2^-}_{s.}$                       | -               | -            | -            | -                        | -               | -      | 1390                                      | 1290                           |
| $\delta^{OH}$                             | 1415            | -            | -            | -                        | -               | -      | -   | -                              |
| $\delta^{CH_3}_{as}$                      | 1459            | -            | -            | -                        | 1448            | -      | -   | -                              |
| $\delta^{CH_2 u CH_3}$                    | -               | 1451, 1471   | -            | -                        | -               | -      | -   | -                              |
| $\delta^{CH_2 u CH_3}_s$                  | 1489            | -            | -            | -                        | 1479            | -      | -   | -                              |
| $\nu^{H-OH}$                              | -               | -            | -            | -                        | -               | 1638   | -   | -                              |
| $\nu^{CO_2^-}_{as.}$                      | -               | -            | -            | -                        | -               | -      | 1646                                      | 1606                           |
| $\nu^{C=O}$                               | -               | -            | -            | 1702                     | 1721            | -      | -   | -                              |
| $\delta^{OH} + \nu^{OH}$                  | -               | -            | -            | 1963                     | -               | -      | -   | -                              |
| $\delta^{OH} + \nu^{OH}$                  | -               | -            | -            | -                        | 2014            | -      | -   | -                              |
| $\nu^{C=O}_{as}$                          | -               | -            | 2345         | -                        | -               | -      | -   | -                              |
| $\delta^{OH} + \nu^{OH}$                  | -               | -            | -            | 2563                     | -               | -      | -   | -                              |
| $\nu^{CH_3}$                              | -               | 2800         | -            | -                        | -               | -      | -   | -                              |

## A.8 Kalibration der Kohlendioxidmenge für den Multi-batch

Matrix aus Zugabezeiten, den Vordrücken und den daraus resultierenden Kohlendioxidmengen in den Rührautoklaven.

**Tabelle A.9:** Kalibrationsdaten der Kohlendioxidmenge.

| CO <sub>2</sub> -Vordruck / bar | Dauer der Zugabe / s |        |        |        |        |        |
|---------------------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                 | 5                    | 10     | 20     | 30     | 40     | 50     |
| 5                               | 0.0057               | 0.0070 | 0.0075 | 0.0086 | -      | -      |
| 15                              | 0.0232               | 0.0257 | 0.0289 | 0.0325 | -      | -      |
| 30                              | -                    | 0.0473 | 0.0536 | 0.0604 | 0.0670 | -      |
| 35                              | -                    | 0.0734 | 0.0886 | 0.0943 | 0.0995 | -      |
| 50                              | -                    | 0.1007 | 0.1227 | 0.1277 | 0.1320 | 0.1325 |
| $n_{\text{CO}_2} / \text{mol}$  |                      |        |        |        |        |        |

## A.9 Kalibration des Kohlendioxidflussmessers

Messmethode 1 ist eine Messung mittels eines elektronischen Flussmessers<sup>2</sup>, Messmethode 2 wurde mittels eines Blasenzählrohres durchgeführt ( $V = 90 \text{ ml}$ ,  $T_{\text{RT}} = 26.4^\circ \text{ C}$  und  $p = 1030 \text{ mbar}$ ; Mittelung von 10 Messwerten).

$$\dot{V}_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{Messvolumen}}}{t_{\text{Mess}}} \quad (\text{A.1})$$

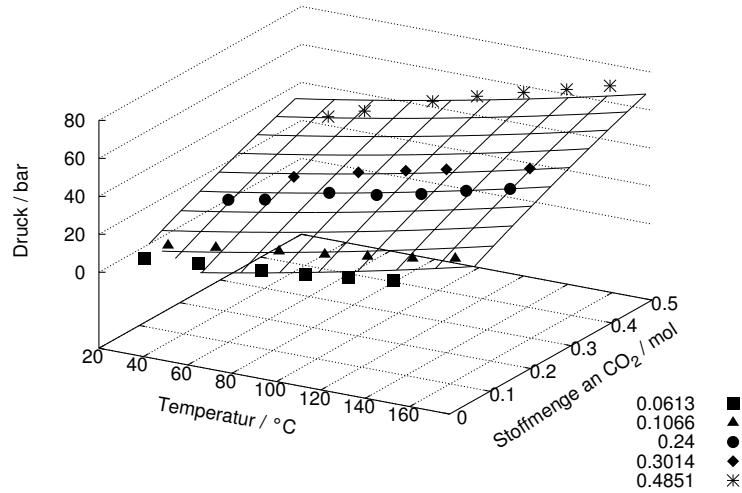
**Tabelle A.10:** Kalibrationsdaten des Kohlendioxidflussmessers, Volumina bei Normbedingungen (273.15 K und 1.013 bar).

| MFI-Counts | $\dot{V}_{\text{CO}_2} / \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ |           |
|------------|--|-----------|
|            | Methode 1  | Methode 2 |
| 1072.017   | 218.37   | 231.70    |
| 3211.03    | 475.47   | 525.69    |
| 4932.921   | 682.45   | 743.64    |
| 7566.702   | 999.02   | 1122.75   |
| 13230.594  | 1678.69 <sup>a</sup>                                   | 1865.01   |

<sup>a</sup>Wert extrapoliert

<sup>2</sup>Agilent, Flowmeter ADM 2000

## A.10 $p(n, T)$ für die Variation der Reaktionstemperatur

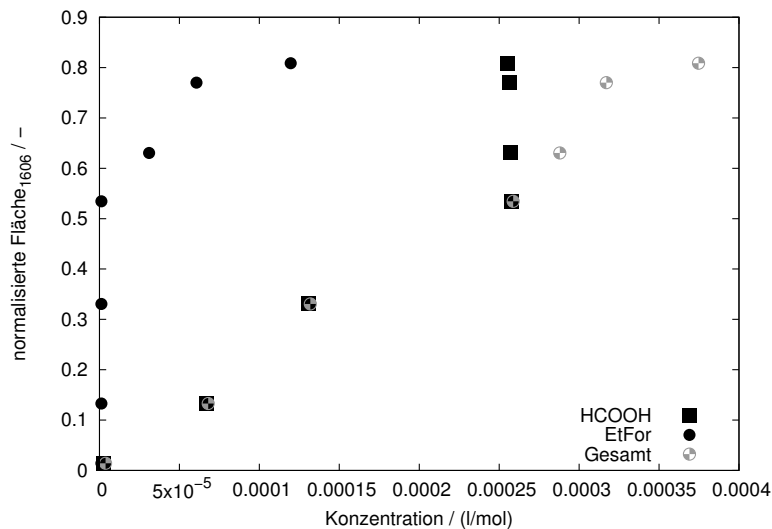


**Abbildung A.10:** Abhängigkeit des Kohlendioxid-drucks über dem Ethanol-Amin-Gemisch von der Stoffmenge und der vorliegenden Temperatur.

**Tabelle A.11:** Abhängigkeit des Kohlendioxid-drucks über dem Ethanol-Amin-Gemisch von der Stoffmenge und der vorliegenden Temperatur.

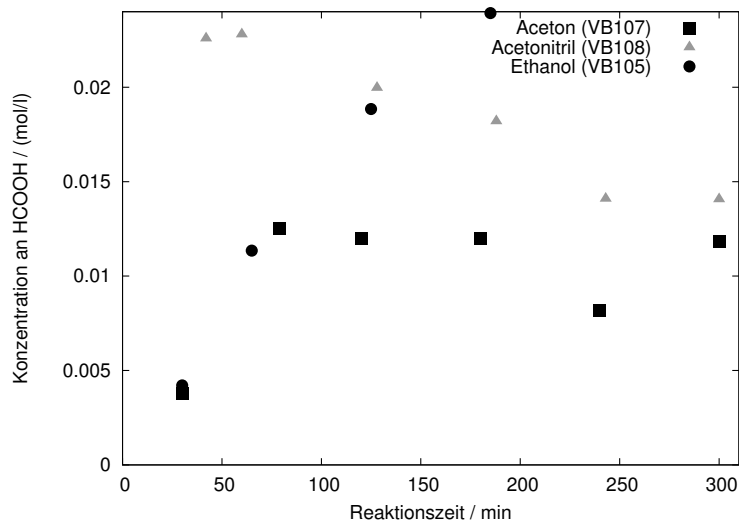
| Temperatur / °C | $n_{\text{CO}_2}$ / mol |        |       |        |        |
|-----------------|-------------------------|--------|-------|--------|--------|
|                 | 0.063                   | 0.1066 | 0.24  | 0.3014 | 0.4851 |
| 30              | 2.15                    | 3.83   | 12.6  | 12.8   | 27     |
| 53              | 4.51                    | 7.35   | 16.3  | 21.31  | 33.51  |
| 82              | 7.38                    | 11.72  | 26.21 | 30.04  | 45.4   |
| 102             | 9.46                    | 14.56  | 29.78 | 35.57  | 52.44  |
| 122             | 11.98                   | 17.68  | 34.7  | 40.32  | 59.08  |
| 142             | 14.92                   | 21.17  | 40.8  | 49     | 64.91  |
| 161             | –                       | 25.31  | 46.16 | –      | 71.08  |
| Druck / bar     |                         |        |       |        |        |

## A.11 Ethylformiat im Addukt



**Abbildung A.11:** Die Zugabe von geringen Mengen Ethylformiat sorgt ebenso, wie Ameisensäure für ein lineares Ansteigen der Adduktbande bei  $1606 \frac{1}{\text{cm}}$ .

## A.12 Lösungsmittel



**Abbildung A.12:** Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Reaktion, abgebildet sind die  $c$ - $t$ -Verläufe in den Lösungsmitteln Ethanol, Aceton und Acetonitril.

**Tabelle A.12:** Verschiedene physikalische Eigenschaften der verwendeten Lösungsmitteln ( $\varepsilon$ ,  $\mu$ ,  $\epsilon^0$ : [218];  $pK_{a, \text{NEt}_3}$ : [218, 219, 220, 221];  $x_{\text{H}_2}$ : [203, 204]; AN, DN: [222, 196]);  $\pi^*$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ : [223].

| LM               | $Y_{\text{HCOOH}}$ |        | $\varepsilon$ | $\mu$                        | $pK_{a, \text{NEt}_3}$  |       | $x_{\text{CO}_2}$                 | $x_{\text{H}_2}$                  | AN                                 | DN                                 | $E_{\text{T}}$                     | $\epsilon^0$ | $\pi^*$ | $\alpha$ | $\beta$ |
|------------------|--------------------|--------|---------------|------------------------------|-------------------------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------|---------|----------|---------|
|                  | 240 min            | 60 min |               |                              | in $\text{H}_2\text{O}$ | im LM |                                   |                                   |                                    |                                    |                                    |              |         |          |         |
|                  | / %                | / %    | / –           | / $\cdot 10^{-30} \text{Cm}$ | / –                     | / –   | / $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$ | / $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$ | / $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ | / $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ | / $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ | / –          | / –     | / –      | / –     |
| EtOH             | 2.8                | 1.1    | 25            | 1.69                         | 16                      | 11    | 0.7500                            | 3.26                              | 37.9                               | 19.2                               | 51.9                               | 0.88         | 0.47    | 0.83     | 0.77    |
| 2-PrOH           | 1.1                | 0.5    | 20            | 1.68                         | 15.5                    | 11    | 0.7944                            | -                                 | 33.8                               | 21.1                               | 48.6                               | 0.82         | 0.48    | 0.76     | 0.95    |
| 1-PrOH           | 1.0                | <0.1   | 20            | 1.68                         | 15.5                    | 11    | 0.0698                            | 2.77                              | 37.3                               | 19.8                               | 50.7                               | 0.82         | 0.5     | 0.8      | 0.84    |
| Aceton           | 0.6                | 0.9    | 21            | 2.885                        | 20                      | 13.35 | 1.1678                            | 2.1                               | 12.5                               | 17                                 | 42.2                               | 0.56         | 0.71    | 0.08     | 0.48    |
| MeCN             | 1.0                | 1.7    | 37            | 3.92                         | 25                      | 18.8  | 1.2328                            | 1.16                              | 18.9                               | 14.1                               | 46                                 | 0.65         | 0.75    | 0.19     | 0.31    |
| THF              | <0.1               | 0.1    | 7.5           | 1.75                         | –                       | 12.5  | 1.0692                            | 1.8                               | 8                                  | 20                                 | 37.4                               | 0.57         | 0.58    | 0        | 0.55    |
| <i>n</i> -Hexan  | –                  | –      | 1.9           | 0                            | –                       | –     | 0.7429                            | 4.5                               | 0                                  | 0                                  | 30.9                               | 0.01         | -0.08   | 0        | 0       |
| Toluol           | –                  | –      | 2.3           | 0.36                         | –                       | –     | 0.7483                            | 2.5                               | 8                                  | 0.1                                | 33.9                               | 0.29         | 0.54    | 0        | 0.11    |
| NEt <sub>3</sub> | –                  | –      | 2.42          | 0.87                         | –                       | –     | 0.0845                            | -                                 | 6                                  | 61                                 | –                                  | 0.54         | 0.14    | 0        | 0.71    |

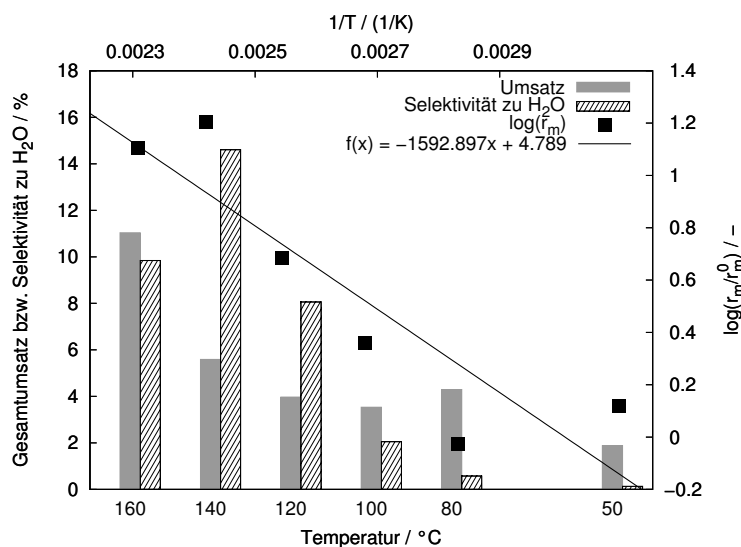
## A.13 Amine

**Tabelle A.13:** Verschiedene physikalische Eigenschaften der verwendeten Amine ( $\Delta_R H$ ,  $\Delta_R G$ ,  $\Delta_R S$ : [207];  $pK_a$ : [224];  $pK_{HB}$ : [225])

| Amin               | $Y_{H_2O}$<br>/ % | $Y_{HCOOH}$<br>/ % | $Y_{EtFor}$<br>/ % | $\Delta_R H$<br>/ $\frac{kJ}{mol}$ | $\Delta_R G$<br>/ $\frac{kJ}{mol}$ | $\Delta_R S$<br>/ $\frac{J}{mol K}$ | $pK_{HB}$<br>/ - | $pK_a^a$<br>/ - | $r$<br>/ $\cdot 10^{-10} m$ |
|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------|-----------------|-----------------------------|
| NMe <sub>3</sub>   | 2.0               | 0.1                | 0.14               | 33.48                              | 17.84                              | 52.4                                | 2.13             | 9.80            | 3.30                        |
| NEt <sub>3</sub>   | 0.6               | 3.3                | 0.12               | 39.35                              | 16.57                              | 76.4                                | 1.91             | 10.78           | 3.80                        |
| NPr <sub>3</sub>   | 3.2               | 0.2                | 0.06               | 38.9                               | —                                  | 78                                  | 1.8              | 10.65           | 4.23                        |
| NBu <sub>3</sub>   | 2.6               | 0.3                | 0.06               | 38.4                               | 14.41                              | 80.5                                | 1.57             | 10.89           | 4.55                        |
| HNEt <sub>2</sub>  | 5.9               | 1.7                | 0.04               | 35.74                              | 18.53                              | 57.7                                | 2.26             | 11.20           | 3.45                        |
| HNiPr <sub>2</sub> | 2.2               | 1.7                | 0.05               | 35.97                              | 17.21                              | 62.9                                | 2                | 11.05           | 3.82                        |
| H <sub>2</sub> NBu | 8.5               | 1.2                | 0.01               | 33.7                               | 18.14                              | 52.2                                | 2.11             | 10.18           | 3.40                        |
| MEA                | 0.9               | 1.7                | —                  | —                                  | —                                  | —                                   | —                | —               | —                           |
| reiner EtOH        | 2.3               | —                  | 0.38               | —                                  | —                                  | —                                   | —                | —               | 0                           |

<sup>a</sup>in H<sub>2</sub>O

## A.14 Einfluss der Temperatur auf die Wasserbildung



**Abbildung A.13:** Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Bildung von Wasser. Kombinierte Darstellung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten (rechte y- und obere x-Achse) und den Umsatz-/Selektivitätsdaten nach 240 min (linke und untere Achsen).

# Anhang B

## Versuchsdaten

### B.1 Übersicht über alle Versuche im Rührautoklav

Tabelle B.1: Daten der Versuche im Rührautoklav.

| VB<br>/ - | Katalysator<br>/ - | Kat.-<br>masse<br>/ mg | Temp.<br>/ °C | Druck<br>/ bar | Stoffmenge               |                         | Zeit<br>/ min | Aminkon-<br>zentration<br>/ $\frac{mol}{l}$ | LM<br>/ - | Amin<br>/ -      | Bemerkung  |
|-----------|--------------------|------------------------|---------------|----------------|--------------------------|-------------------------|---------------|---|-----------|------------------|--|
|           |                    |                        |               |                | CO <sub>2</sub><br>/ mol | H <sub>2</sub><br>/ mol |               |   |           |                  |  |
| 1         | 0IRu/Al2O3_004     | 250                    | 80            | 80             | 0.480                    | 0.19                    | 120           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Saure Probenvorbereitung: HCl.<br>Keine exakte $n_{H_2}$ und $n_{CO_2}$ .  |
| 2         | 1Ru/Al2O3_002      | 250                    | 80            | 80             | 0.480                    | 0.19                    | 120           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Saure Probenvorbereitung: HCl.<br>Keine exakte $n_{H_2}$ und $n_{CO_2}$ .  |
| 3         | 1Ru/Al2O3_002      | 250                    | 80            | 80             | 0.480                    | 0.19                    | 120           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Saure Probenvorbereitung: HCl.<br>Mit H <sub>2</sub> nur auf 67 bar aufgefüllt.<br>Keine exakte $n_{H_2}$ und $n_{CO_2}$ . |

...Fortsetzung auf folgender Seite



...Fortsetzung von vorheriger Seite

| VB  | Katalysator    | Kat.-<br>masse<br>/ mg | Temp.<br>/ °C | Druck<br>/ bar | Stoffmenge               |                         | Zeit<br>/ min | Aminkon-<br>zentration<br>/ $\frac{mol}{l}$ | LM        | Amin             | Bemerkung   |
|-----|----------------|------------------------|---------------|----------------|--------------------------|-------------------------|---------------|---|-----------|------------------|---|
| / - | / -            | / -                    | / -           | / -            | CO <sub>2</sub><br>/ mol | H <sub>2</sub><br>/ mol | / min         | / $\frac{mol}{l}$                           | / -       | / -              | / -   |
| 4   | 1Ru/Al2O3_002  | 1000                   | 80            | 80             | 0.480                    | 0.19                    | 127           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Saure Probenvorbereitung: p-TSA. Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> und n <sub>CO<sub>2</sub></sub> .              |
| 5   | 1Ru/Al2O3_002  | 1000                   | 80            | 80             | -                        | -                       | -             | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Versuch abgebrochen.  |
| 6   | 1Ru/Al2O3_002  | 1000                   | 80            | 80             | 0.480                    | 0.19                    | 135           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Keine Kalibrationsdaten vorhanden. Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> und n <sub>CO<sub>2</sub></sub> .            |
| 7   | 1Ru/Al2O3_002a | 1000                   | 80            | 80             | 0.480                    | 0.19                    | 180           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Säule: Kombination aus Rt-Qbond und BGB-FFAP. Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> und n <sub>CO<sub>2</sub></sub> . |
| 8   | 1Co/Al2O3_031  | 1000                   | 80            | 80             | 0.480                    | 0.19                    | 120           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> und n <sub>CO<sub>2</sub></sub> .   |
| 9   | 1Cu/Al2O3_027  | 1000                   | 80            | 80             | 0.480                    | 0.19                    | 120           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> und n <sub>CO<sub>2</sub></sub> .   |
| 10  | ohne           | 1000                   | 80            | 80             | 0.480                    | 0.19                    | 120           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> und n <sub>CO<sub>2</sub></sub> .   |
| 11  | 1Ru/Al2O3_035  | 1000                   | 80            | 80             | 0.546                    | 0.17                    | 180           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Keine Kalibrationsdaten für H <sub>2</sub> O vorhanden. Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> .                       |
| 12  | 10Ru/Al2O3_037 | 1000                   | 80            | 80             | 0.491                    | 0.19                    | 180           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Keine Kalibrationsdaten für H <sub>2</sub> O vorhanden. Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> .                       |
| 13  | 5Ru/Al2O3_036  | 1000                   | 80            | 80             | 0.447                    | 0.21                    | 150           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> und n <sub>CO<sub>2</sub></sub> .   |
| 14  | 10Co/Al2O3_033 | 1000                   | 80            | 80             | 0.480                    | 0.19                    | 150           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> und n <sub>CO<sub>2</sub></sub> .   |
| 15  | 01Cu/Al2O3_026 | 1000                   | 80            | 80             | 0.480                    | 0.19                    | 120           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> und n <sub>CO<sub>2</sub></sub> .   |
| 16  | 01Ru/Al2O3_034 | 1000                   | 80            | 80             | 0.480                    | 0.19                    | 120           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> und n <sub>CO<sub>2</sub></sub> .   |
| 17  | 1Ru/Al2O3_035  | 1000                   | 80            | 80             | 0.303                    | 0.29                    | 120           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Propionsäure als externen Standard eingesetzt: Dadurch keine validen H <sub>2</sub> O-Daten.                            |
| 18  | 10Ru/Al2O3_037 | 1000                   | 80            | 80             | 0.381                    | 0.25                    | 120           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> und n <sub>CO<sub>2</sub></sub> .   |
| 19  | 5Ru/Al2O3_036  | 1000                   | 80            | 80             | 0.259                    | 0.31                    | 120           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> und n <sub>CO<sub>2</sub></sub> .   |
| 20  | 5Ru/Al2O3_039  | 1000                   | 80            | 80             | 0.480                    | 0.19                    | 200           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> und n <sub>CO<sub>2</sub></sub> .   |
| 21  | 10Ru/Al2O3_038 | 1000                   | 80            | 80             | 0.546                    | 0.16                    | 380           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> und n <sub>CO<sub>2</sub></sub> .   |
| 22  | 5Ru/C_041      | 1000                   | 80            | 80             | 0.480                    | 0.19                    | 320           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Propionsäure als externen Standard eingesetzt: Dadurch keine validen EtFor-Daten.                                       |
| 23  | 5Ru/C_042      | 1000                   | 80            | 80             | 0.482                    | 0.17                    | 265           | 1.443                                       | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Propionsäure als externen Standard eingesetzt: Dadurch keine validen EtFor-Daten.                                       |

...Fortsetzung auf folgender Seite

| VB<br>/ - | Katalysator<br>/ -                        | Kat.-<br>masse<br>/ mg | Temp.<br>/ °C | Druck<br>/ bar | Stoffmenge               |                         | Aminkon-<br>zentration |   | LM        | Amin             | Bemerkung  |
|-----------|---|------------------------|---------------|----------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|---|-----------|------------------|--|
|           |   |                        |               |                | CO <sub>2</sub><br>/ mol | H <sub>2</sub><br>/ mol | Zeit<br>/ min          | Aminkon-<br>zentration<br>/ $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ | LM        | Amin             | Bemerkung  |
| 24        | 5Ru/C_042                                 | 1000                   | 80            | 80             | 0.483                    | 0.16                    | 590                    | 1.443   | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Propionsäure als externen Standard eingesetzt: Dadurch keine validen EtFor-Daten.                                |
| 25        | 5Ru/C_042                                 | 1000                   | 80            | 80             | 0.484                    | 0.16                    | 365                    | 1.443   | MeOH      | NEt <sub>3</sub> |  |
| 26        | 10Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _043  | 1000                   | 80            | 80             | 0.485                    | 0.17                    | 305                    | 1.443   | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> |  |
| 27        | 5Ru/C_042                                 | 1000                   | 80            | 80             | 0.481                    | 0.16                    | 350                    | 1.443   | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | LM: EtOH mit Vergällungsmittel MEK.  |
| 28        | 5Ru/C_042                                 | 1000                   | 80            | 80             | 0.480                    | 0.16                    | 280                    | 1.443   | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Keine exakte n <sub>CO<sub>2</sub></sub> .   |
| 29        | 5Ru/C_043                                 | 1000                   | 80            | 80             | 0.483                    | 0.14                    | 262                    | 1.443   | EtOH      | NEt <sub>3</sub> |  |
| 30        | 5Ru/C_043a                                | 1000                   | 80            | 80             | 0.481                    | 0.20                    | 360                    | 1.443   | EtOH      | NEt <sub>3</sub> |  |
| 31        | 8Ru/ZrO <sub>2</sub> _044                 | 1000                   | 80            | 80             | 0.483                    | 0.19                    | 240                    | 1.443   | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> .  |
| 32        | 1Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _045   | 1000                   | 80            | 80             | 0.483                    | 0.31                    | 313                    | 1.443   | EtOH      | NEt <sub>3</sub> |  |
| 33        | 1Ru/C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _049 | 1000                   | 80            | 80             | 0.483                    | 0.19                    | 320                    | 1.443   | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> .  |
| 34        | ohne                                      | 1000                   | 80            | 80             | 0.484                    | 0.19                    | 210                    | 1.443   | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Zerfallsversuch mit 1 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ HCOOH als Vorlage. Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> . |
| 35        | 2Ru/CeO <sub>2</sub> _047                 | 1000                   | 80            | 80             | 0.453                    | 0.19                    | 310                    | 1.443   | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> .  |
| 36        | 2Ru/TiO <sub>2</sub> _046                 | 1000                   | 80            | 80             | 0.481                    | 0.19                    | 240                    | 1.443   | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> .  |
| 37        | 2Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _048   | 1000                   | 80            | 80             | 0.492                    | 0.19                    | 300                    | 1.443   | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> .  |
| 38        | 1Ru/C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _044 | 1000                   | 80            | 80             | 0.484                    | 0.31                    | 250                    | 1.443   | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | GC-Liner verschmutzt, dadurch falsche HCOOH-Daten.   |
| 39        | 2Ru/SiO <sub>2</sub> _052                 | 1000                   | 80            | 80             | 0.486                    | 0.14                    | 240                    | 1.443   | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | GC-Liner verschmutzt, dadurch falsche HCOOH-Daten.   |
| 40        | 2Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _064   | 1000                   | 80            | 80             | 0.481                    | 0.18                    | 270                    | 1.443   | EtOH      | NEt <sub>3</sub> |  |
| 41        | 2Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _055   | 1000                   | 80            | 80             | 0.482                    | 0.18                    | 295                    | 1.443   | EtOH      | NEt <sub>3</sub> |  |
| 42        | 2Ru/CeO <sub>2</sub> _056                 | 1000                   | 80            | 80             | 0.484                    | 0.19                    | 330                    | 1.443   | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> .  |
| 43        | 2Ru/ZrO <sub>2</sub> _054                 | 1000                   | 80            | 80             | 0.483                    | 0.19                    | 240                    | 1.443   | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Keine exakte n <sub>H<sub>2</sub></sub> .  |
| 44        | 2Ru/TiO <sub>2</sub> _057                 | 1000                   | 80            | 80             | 0.481                    | 0.16                    | 360                    | 1.443   | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Bis Probe 3 keine FID-Daten.   |
| 45        | 2Ru/SiO <sub>2</sub> _058                 | 1000                   | 80            | 80             | 0.454                    | 0.17                    | 300                    | 1.443   | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> |  |
| 46        | 2Ru/SiO <sub>2</sub> _052                 | 2000                   | 80            | 80             | 0.483                    | 0.17                    | 240                    | 1.443   | EtOH      | NEt <sub>3</sub> |  |
| 47        | 6Ru/ZrO <sub>2</sub> _059                 | 500                    | 80            | 80             | 0.484                    | 0.17                    | 345                    | 1.443   | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Keine FID-Daten.   |

...Fortsetzung von vorheriger Seite

| VB  | Katalysator   | Kat.-<br>masse | Temp. | Druck | Stoffmenge               |                         | Zeit  | Aminkon-<br>zentration | LM        | Amin             | Bemerkung   |
|-----|---------------|----------------|-------|-------|--------------------------|-------------------------|-------|------------------------|-----------|------------------|---|
| / - | / -           | / mg           | / °C  | / bar | CO <sub>2</sub><br>/ mol | H <sub>2</sub><br>/ mol | / min | / $\frac{mol}{l}$      | / -       | / -              | / -   |
| 48  | 6Ru/ZrO2_061  | 1000           | 80    | 80    | 0.484                    | 0.18                    | 340   | 1.443                  | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Keine FID-Daten.  |
| 49  | 6Ru/ZrO2_059  | 1000           | 80    | 80    | 0.484                    | 0.19                    | 290   | 1.443                  | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Keine FID-Daten.  |
| 50  | 6Ru/ZrO2_060  | 1000           | 80    | 80    | 0.488                    | 0.18                    | 260   | 1.443                  | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Keine FID-Daten.  |
| 51  | 2Ru/Al2O3_063 | 1000           | 80    | 80    | 0.483                    | 0.19                    | 365   | 1.443                  | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Keine FID-Daten. Keine exakte $\eta_{H_2}$ .  |
| 52  | 2Ru/TiO2_065  | 1000           | 80    | 80    | 0.483                    | 0.19                    | 275   | 1.443                  | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Keine FID-Daten.  |
| 53  | 2Ru/Al2O3_062 | 1000           | 80    | 80    | 0.481                    | 0.18                    | 300   | 1.443                  | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Keine FID-Daten.  |
| 54  | 2Ru/Al2O3_066 | 1000           | 80    | 80    | 0.487                    | 0.22                    | 340   | 1.443                  | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Verbehandlungstest:<br>keine Vorbehandlung. |
| 55  | 2Ru/Al2O3_067 | 1000           | 80    | 80    | 0.484                    | 0.23                    | 360   | 1.443                  | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Verbehandlungstest:<br>200° C Ar.           |
| 56  | 2Ru/Al2O3_069 | 1000           | 80    | 80    | 0.485                    | 0.20                    | 300   | 1.443                  | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Verbehandlungstest:<br>200° C Luft.         |
| 57  | 2Ru/Al2O3_070 | 1000           | 80    | 80    | 0.484                    | 0.22                    | 315   | 1.443                  | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Verbehandlungstest:<br>400° C Ar.           |
| 58  | 2Ru/Al2O3_071 | 1000           | 80    | 80    | 0.484                    | 0.21                    | 306   | 1.443                  | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Verbehandlungstest:<br>400° C Luft.         |
| 59  | 2Ru/Al2O3_072 | 1000           | 80    | 80    | 0.481                    | 0.21                    | 350   | 1.443                  | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Verbehandlungstest:<br>Gewaschen.           |
| 60  | 5Ru/C_053     | 1000           | 100   | 50    | 0.244                    | 0.13                    | 355   | 1.443                  | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Bedingungen im Vergleich zur ATR-IR.  |
| 61  | 2Ru/Al2O3_064 | 1000           | 80    | 80    | 0.487                    | 0.21                    | 316   | 1.443                  | EtOH      | NEt <sub>3</sub> |   |
| 62  | 2Ru/Al2O3_073 | 1000           | 80    | 80    | 0.482                    | 0.22                    | 240   | 1.443                  | EtOH      | NEt <sub>3</sub> |   |
| 63  | 2Ru/Al2O3_073 | 1000           | 80    | 80    | 0.481                    | 0.22                    | 120   | 1.443                  | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Stofftransporttest: $v_s$ = 1500 rpm  |
| 64  | 2Ru/Al2O3_072 | 1000           | 80    | 80    | 0.484                    | 0.22                    | 240   | 1.443                  | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Stofftransporttest: $v_s$ = 500 rpm   |
| 65  | 5Ru/Al2O3_074 | 1000           | 80    | 80    | 0.485                    | 0.13                    | 360   | 1.443                  | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Variation der Aminkonzentration.  |
| 66  | 5Ru/Al2O3_074 | 1000           | 100   | 80    | 0.484                    | 0.18                    | 300   | 0.000                  | EtOH, abs | ohne             | Druck zu hoch.  |
| 67  | 5Ru/Al2O3_074 | 1000           | 100   | 50    | 0.246                    | 0.15                    | 240   | 7.214                  | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Variation der Aminkonzentration.  |
| 68  | 5Ru/Al2O3_074 | 1000           | 100   | 50    | 0.269                    | 0.13                    | 360   | 2.886                  | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Variation der Aminkonzentration.  |
| 69  | 5Ru/Al2O3_075 | 1000           | 100   | 50    | 0.246                    | 0.15                    | 390   | 4.328                  | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Variation der Aminkonzentration.  |

...Fortsetzung auf folgender Seite

| VB<br>/ - | Katalysator<br>/ -                         | Kat.-<br>masse |   | Temp.<br>/ °C | Druck<br>/ bar | Stoffmenge               |                         |               | Aminkon-<br>zentration |     | LM<br>/ - | Amin<br>/ -      | Bemerkung   |
|-----------|--|----------------|---|---------------|----------------|--------------------------|-------------------------|---------------|------------------------|-----|-----------|------------------|---|
|           |  | mg             | / |               |                | CO <sub>2</sub><br>/ mol | H <sub>2</sub><br>/ mol | Zeit<br>/ min | mol                    | mol |           |                  |   |
| 70        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _075    | 1000           |   | 100           | 50             | 0.244                    | 0.15                    | 400           | 0.240                  |     | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Variation der Aminkonzentration.  |
| 71        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _075    | 1000           |   | 100           | 50             | 0.243                    | 0.18                    | 360           | 6.974                  |     | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Variation der Aminkonzentration.  |
| 72        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _075    | 1000           |   | 100           | 50             | 0.243                    | 0.15                    | 360           | 1.443                  |     | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Variation der Aminkonzentration.  |
| 73        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _073    | 1000           |   | 100           | 50             | 0.242                    | 0.16                    | 300           | 0.000                  |     | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Variation der Aminkonzentration.  |
| 74        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _076    | 1000           |   | 100           | 50             | 0.242                    | 0.16                    | 260           | 1.443                  |     | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Variation der Aminkonzentration.  |
| 75        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _076    | 1000           |   | 100           | 50             | 0.242                    | 0.16                    | 300           | 5.771                  |     | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Variation der Aminkonzentration.  |
| 76        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _076    | 1000           |   | 80            | 80             | 0.244                    | 0.34                    | 300           | 1.443                  |     | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Variation der Temperatur: 80° C.  |
| 77        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _077    | 1000           |   | 100           | 50             | 0.243                    | 0.14                    | 300           | 0.048                  |     | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Druck zu hoch.  |
| 78        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _078    | 1000           |   | 100           | 50             | 0.242                    | 0.14                    | 360           | 0.000                  |     | EtOH, abs | NEt <sub>3</sub> | Variation der Aminkonzentration.  |
| 79        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _077    | 1000           |   | 100           | 50             | 0.242                    | 0.15                    | 300           | 1.443                  |     | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Variation der Aminkonzentration.  |
| 80        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _077    | 1000           |   | 100           | 50             | 0.242                    | 0.15                    | 360           | 1.443                  |     | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Variation der Aminkonzentration.  |
| 81        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _077    | 1000           |   | 100           | 50             | 0.244                    | 0.12                    | 300           | 1.443                  |     | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Zusatz von 100 µl H <sub>2</sub> O.   |
| 82        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _078    | 1000           |   | 80            | 50             | 0.243                    | 0.19                    | 300           | 1.443                  |     | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Variation der Temperatur: 80° C.  |
| 83        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _078    | 1000           |   | 50            | 50             | 0.243                    | 0.27                    | 300           | 1.443                  |     | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Keine exakte $\eta_{H_2}$ .   |
| 84        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _078    | 1000           |   | 100           | 50             | 0.241                    | 0.12                    | 320           | 0.000                  |     | EtOH, abs | ohne             | Variation der Temperatur: 50° C.  |
| 85        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _078    | 1000           |   | 120           | 50             | 0.244                    | 0.13                    | 301           | 1.443                  |     | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Variation der Aminkonzentration.  |
| 86        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _079    | 1000           |   | 140           | 50             | 0.244                    | 0.08                    | 308           | 1.443                  |     | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Variation der Temperatur: 120° C.   |
| 87        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _079    | 1000           |   | 160           | 50             | 0.252                    | 0.05                    | 320           | 1.443                  |     | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Variation der Temperatur: 140° C.   |
| 88        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _080    | 1000           |   | 100           | 50             | 0.242                    | 0.15                    | 320           | 1.443                  |     | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Variation der Temperatur: 160° C. CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> -Verhältnis stark abweichend. |
| 89        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _077    | 1000           |   | 100           | 50             | 0.242                    | 0.16                    | 307           | 1.443                  |     | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Recycling.  |
| 90        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _079    | 1000           |   | 100           | 50             | 0.242                    | 0.16                    | 312           | 0.000                  |     | MeOH      | ohne             | Recycling: 1. Einsatz.  |
| 91        | 5Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _074-77 | 1000           |   | 100           | 50             | 0.249                    | 0.16                    | 375           | 1.443                  |     | EtOH      | NEt <sub>3</sub> | Recycling: 1. Einsatz.  |

...Fortsetzung von vorheriger Seite

| VB  | Katalysator      | Kat.-<br>masse<br>/ mg | Temp.<br>/ °C | Druck<br>/ bar | Stoffmenge               |                         |               | Aminkon-<br>zentration<br>/ $\frac{mol}{g}$ |  | LM         | Amin                            | Bemerkung   |
|-----|------------------|------------------------|---------------|----------------|--------------------------|-------------------------|---------------|---|--|------------|---------------------------------|---|
| / - | / -              | / -                    | / -           | / -            | CO <sub>2</sub><br>/ mol | H <sub>2</sub><br>/ mol | Zeit<br>/ min |   |  | / -        | / -                             | / -   |
| 92  | 5Ru/Al2O3_074-77 | 1000                   | 100           | 50             | 0.241                    | 0.14                    | 375           | 1.443                                       |  | EtOH       | NEt <sub>3</sub>                | Recycling: 2. Einsatz.  |
| 93  | 5Ru/Al2O3_074-77 | 1000                   | 100           | 50             | 0.242                    | 0.15                    | 355           | 1.443                                       |  | EtOH       | NEt <sub>3</sub>                | Recycling: 3. Einsatz.  |
| 94  | 5Ru/Al2O3_074-77 | 1000                   | 100           | 50             | 0.241                    | 0.16                    | 330           | 1.443                                       |  | EtOH       | NEt <sub>3</sub>                | Recycling: 4. Einsatz.  |
| 95  | 5Ru/Al2O3_074-77 | 1000                   | 100           | 50             | 0.241                    | 0.15                    | 250           | 1.443                                       |  | EtOH       | NEt <sub>3</sub>                | Recycling: 5. Einsatz.  |
| 96  | 5Ru/Al2O3_085    | 1000                   | 100           | 50             | 0.241                    | 0.15                    | 230           | 1.443                                       |  | EtOH       | NEt <sub>3</sub>                | Trägervariation: 5 Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -KG.         |
| 97  | 5Ru/Al2O3_074-77 | 1000                   | 100           | 50             | 0.240                    | 0.15                    | 290           | 1.443                                       |  | EtOH       | NEt <sub>3</sub>                | Recycling: 6. Einsatz. Vorher<br>Neuformierung.                   |
| 98  | 2Ru/TiO2_065     | 1000                   | 100           | 50             | 0.242                    | 0.15                    | 280           | 1.443                                       |  | EtOH       | NEt <sub>3</sub>                | Trägervariation: Wdh. von<br>Ru/TiO2_065                          |
| 99  | 2Ru/TiO2_057     | 1000                   | 100           | 50             | 0.240                    | 0.15                    | 290           | 1.443                                       |  | EtOH       | NEt <sub>3</sub>                | Trägervariation: Wdh. von<br>Ru/TiO2_057                          |
| 100 | 5Ru/TiO2_090     | 1000                   | 100           | 50             | 0.240                    | 0.15                    | 310           | 1.443                                       |  | EtOH       | NEt <sub>3</sub>                | Trägervariation: 5 Ru/TiO <sub>2</sub> -A.                        |
| 101 | 5Ru/TiO2_091     | 1000                   | 100           | 50             | 0.240                    | 0.15                    | 240           | 1.443                                       |  | EtOH       | NEt <sub>3</sub>                | Trägervariation: 5 Ru/TiO <sub>2</sub> -R.                        |
| 102 | 5Ru/MgO_087      | 1000                   | 100           | 50             | 0.240                    | 0.15                    | 310           | 1.443                                       |  | EtOH       | NEt <sub>3</sub>                | Trägervariation: 5 Ru/MgO.  |
| 103 | 5Ru/Al2O3_086    | 1000                   | 100           | 50             | 0.240                    | 0.15                    | 285           | 1.443                                       |  | EtOH       | NEt <sub>3</sub>                | Trägervariation: Ru/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .            |
| 104 | 5Ru/Al2O3_085    | 1000                   | 100           | 50             | 0.240                    | 0.15                    | 300           | 1.443                                       |  | EtOH       | NEt <sub>3</sub>                | Trägervariation: 5 Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -KG.<br>Wdh. |
| 105 | 5Ru/Al2O3_93+x   | 1000                   | 100           | 50             | 0.240                    | 0.15                    | 305           | 1.443                                       |  | EtOH       | NEt <sub>3</sub>                | LM-Variation: Ethanol.  |
| 106 | 5Ru/Al2O3_93+x   | 1000                   | 100           | 50             | 0.241                    | 0.16                    | 300           | 1.443                                       |  | 2-Propanol | NEt <sub>3</sub>                | LM-Variation: 2-Propanol.   |
| 107 | 5Ru/Al2O3_93+x   | 1000                   | 100           | 50             | 0.233                    | 0.22                    | 300           | 1.443                                       |  | Aceton     | NEt <sub>3</sub>                | LM-Variation: Aceton.   |
| 108 | 5Ru/Al2O3_93+x   | 1000                   | 100           | 50             | 0.248                    | 0.21                    | 300           | 1.443                                       |  | MeCN       | NEt <sub>3</sub>                | LM-Variation: MeCN.   |
| 109 | 5Ru/Al2O3_93+x   | 1000                   | 100           | 50             | 0.242                    | 0.20                    | 300           | 1.443                                       |  | THF        | NEt <sub>3</sub>                | LM-Variation: THF.  |
| 110 | 5Ru/Al2O3_93+x   | 1000                   | 100           | 50             | 0.241                    | 0.15                    | 285           | 1.443                                       |  | n-Hexan    | NEt <sub>3</sub>                | LM-Variation: n-Hexan.  |
| 111 | 5Ru/Al2O3_93+x   | 1000                   | 100           | 50             | 0.241                    | 0.15                    | 261           | 1.443                                       |  | Toluol     | NEt <sub>3</sub>                | LM-Variation: Toluol.   |
| 112 | 5Ru/Al2O3_93+x   | 1000                   | 100           | 50             | 0.240                    | 0.19                    | 305           | 1.443                                       |  | EtOH       | NPr <sub>3</sub>                | Aminvariation: NPr <sub>3</sub> .                                 |
| 113 | 5Ru/Al2O3_93+x   | 1000                   | 100           | 50             | 0.240                    | 0.13                    | 305           | 1.443                                       |  | 1-Propanol | NPr <sub>3</sub>                | Aminvariation: NPr <sub>3</sub> . LM-<br>Variation: 1-Propanol.   |
| 114 | 5Ru/Al2O3_93+x   | 1000                   | 100           | 50             | 0.241                    | 0.17                    | 244           | 1.443                                       |  | 1-Propanol | NEt <sub>3</sub>                | LM-Variation: 1-Propanol.   |
| 115 | 5Ru/Al2O3_93+x   | 1000                   | 100           | 50             | 0.246                    | 0.14                    | 244           | 1.443                                       |  | EtOH       | NBu <sub>3</sub>                | Aminvariation: NBu <sub>3</sub> .                                 |
| 116 | 5Ru/Al2O3_93+x   | 1000                   | 100           | 50             | 0.241                    | 0.18                    | 281           | 1.443                                       |  | EtOH       | HNEt <sub>2</sub>               | Aminvariation: HNEt <sub>2</sub> .                                |
| 117 | 5Ru/Al2O3_93+x   | 1000                   | 100           | 50             | 0.241                    | 0.16                    | 276           | 1.443                                       |  | EtOH       | HN <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> | Aminvariation: HN <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> .                  |

...Fortsetzung auf folgender Seite

| VB<br>/ - | Katalysator<br>/ - | Kat.-<br>masse<br>/ mg | Temp.<br>/ °C | Druck<br>/ bar | Stoffmenge               |                         | Zeit<br>/ min | Aminkon-<br>zentration |                   | LM                 | Amin | Bemerkung<br>/ -  |
|-----------|--------------------|------------------------|---------------|----------------|--------------------------|-------------------------|---------------|------------------------|-------------------|--------------------|------|---|
|           |                    |                        |               |                | CO <sub>2</sub><br>/ mol | H <sub>2</sub><br>/ mol |               | /                      | / $\frac{mol}{g}$ |                    |      |   |
| 118       | 5Ru/Al2O3_93+x     | 1000                   | 100           | 50             | 0.242                    | 0.19                    | 300           | 1.443                  | EtOH              | H <sub>2</sub> NBu |      | Aminvariation: H <sub>2</sub> NBu.  |
| 119       | 5Ru/Al2O3_93+x     | 1000                   | 100           | 50             | 0.241                    | 0.15                    | 180           | 1.443                  | MeOH              | MEA                |      | Aminvariation: MEA. Ausbaulö-<br>sung ist rötlich und viskoser.   |
| 120       | 5Ru/Al2O3_93+x     | 1000                   | 100           | 50             | 0.242                    | 0.15                    | 300           | 1.443                  | EtOH              | NMe <sub>3</sub>   |      | Aminvariation: NMe <sub>3</sub> .   |
| 121       | 5Ru/Al2O3_115+x    | 1000                   | 100           | 50             | 0.240                    | 0.15                    | 240           | 1.443                  | H2O               | HNEt <sub>2</sub>  |      | Aminvariation: HNEt <sub>2</sub> . LM-<br>Variation: H <sub>2</sub> O. Schaumbildung<br>bei der Probenahme. |
| 122       | 5Ru/Al2O3_080      | 1000                   | 100           | 50             | 0.232                    | 0.04                    | 203           | 0.000                  | H2O               | ohne               |      | LM-Variation: H <sub>2</sub> O  |
| 123       | 5Ru/Al2O3_93+x     | 1000                   | 100           | 50             | 0.242                    | 0.15                    | 300           | 1.443                  | Aceton            | NEt <sub>3</sub>   |      | Desaktivierende Verschmutzung<br>im Reaktor. LM-Variation: Ace-<br>ton, Wdh.                                |
| 124       | 5Ru/Al2O3_93+x     | 1000                   | 100           | 50             | 0.241                    | 0.15                    | 304           | 1.443                  | Aceton            | NEt <sub>3</sub>   |      | Desaktivierende Verschmutzung<br>im Reaktor. LM-Variation: Ace-<br>ton, Wdh.                                |
| 125       | 5Ru/Al2O3_93+x     | 1000                   | 100           | 50             | 0.241                    | 0.15                    | 182           | 1.443                  | EtOH              | NEt <sub>3</sub>   |      | Desaktivierende Verschmutzung<br>im Reaktor.  |
| 126       | 5Ru/C/Al2O3_103    | 1000                   | 100           | 50             | 0.242                    | 0.15                    | 300           | 1.443                  | EtOH              | NEt <sub>3</sub>   |      | Verunreinigung entfernt.  |
| 127       | 5Ru/Al2O3_93+x     | 1000                   | 100           | 50             | 0.247                    | 0.24                    | -             | 1.443                  | Aceton            | NEt <sub>3</sub>   |      | Versuch abgebrochen, Reaktor<br>nicht dicht. LM-Variation: Ace-<br>ton, Wdh.                                |
| 128       | 5Ru/ZnO_99         | 1000                   | 100           | 50             | 0.241                    | 0.16                    | 245           | 1.443                  | EtOH              | NEt <sub>3</sub>   |      | Trägervariation: Ru/ZnO.  |
| 129       | 5Ru/CeO2_101       | 1000                   | 100           | 50             | 0.240                    | 0.17                    | 250           | 1.443                  | EtOH              | NEt <sub>3</sub>   |      | Trägervariation: Ru/CeO <sub>2</sub> .  |

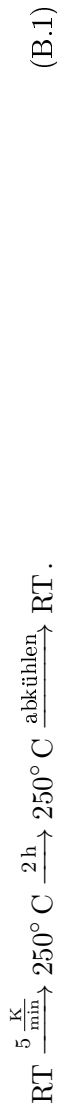
## B.2 Übersicht über alle Versuche im Rührautoklav mit ATR-IR-Sonde

**Tabelle B.2:** Daten der Versuche im Rührautoklav mit ATR-IR-Sonde.

| VB<br>/ - | Katalysator<br>/ - | Kat.-<br>masse<br>/ mg | Temp.<br>/ °C | Druck<br>/ bar | Stoffmenge               |                         | Aminkon-<br>zentration |                                 | Bemerkung<br>/ -  |
|-----------|--------------------|------------------------|---------------|----------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------------|---|
|           |                    |                        |               |                | CO <sub>2</sub><br>/ mol | H <sub>2</sub><br>/ mol | Zeit<br>/ min          | Aminkon-<br>zentration<br>/ mol |   |
| 1         | 5Ru/C_043a         | 1000                   | 80            | 50             | 0.22                     | 0.15                    | 320                    | 1.443                           | Saure Probenvorbereitung: HCl.  |
| 2         | 5Ru/C_043a         | 1000                   | 80            | 50             | -                        | 0.15                    | 311                    | 1.443                           | Keine exakten $n_{CO_2}$ -Daten.  |
| 3         | 5Ru/C_051          | 1000                   | 100           | 50             | 0.25                     | 0.16                    | 480                    | 1.443                           |   |
| 4         | -                  | -                      | 100           | 50             | 0.25                     | 0.18                    | -                      | 1.443                           | Kalibration mit externem Kreislauf.   |
| 5         | -                  | -                      | 100           | 50             | 0.24                     | 0.14                    | 280                    | 1.443                           | Kalibration mit externem Kreislauf.   |
| 6         | -                  | -                      | 100           | 50             | 0.24                     | 0.16                    | 298                    | 1.443                           | Kalibration mit externem Kreislauf.   |
| 7         | -                  | -                      | 100           | 50             | -                        | -                       | -                      | 1.443                           | Kalibration mit externem Kreislauf.<br>Versuch abgebrochen, Sondenadapter<br>undicht. |
| 8         | -                  | -                      | 100           | 50             | 0.24                     | 0.14                    | 427                    | 1.443                           | Kalibration mit externem Kreislauf.   |
| 9         | -                  | -                      | 100           | 50             | 0.24                     | 0.15                    | -                      | 1.443                           | Kalibration mit externem Kreislauf.<br>Keine exakten $n_{H_2}$ -Daten.                |
| 10        | 5Ru/Al2O3_082_mix  | 1000                   | 80            | 50             | 0.26                     | 0.18                    | 285                    | 1.443                           | Temperaturvariation: 80° C.   |
| 11        | 5Ru/Al2O3_082_mix  | 1000                   | 50            | 50             | 0.33                     | 0.21                    | 240                    | 1.443                           | Temperaturvariation: 50° C.   |
| 12        | 5Ru/Al2O3_082_mix  | 1000                   | 100           | 50             | 0.23                     | 0.17                    | 300                    | 1.443                           | Temperaturvariation: 100° C.  |
| 13        | 5Ru/Al2O3_082_mix  | 1000                   | 120           | 50             | 0.20                     | 0.15                    | 300                    | 1.443                           | Temperaturvariation: 120° C.  |
| 14        | 5Ru/Al2O3_082_mix  | 1000                   | 140           | 50             | 0.17                     | 0.13                    | 300                    | 1.443                           | Temperaturvariation: 140° C.  |
| 15        | 5Ru/Al2O3_082_mix  | 1000                   | 160           | 50             | 0.15                     | 0.12                    | 240                    | 1.443                           | Temperaturvariation: 160° C.  |
| 16        | 5Ru/Al2O3_082_mix  | 1000                   | 140           | 50             | -                        | -                       | -                      | 1.443                           | Temperaturvariation. Versuch abgebro-<br>chen, Sondenadapter undicht.                 |
| 17        | 5Ru/C/Al2O3_103    | 1000                   | 100           | 50             | 0.24                     | 0.17                    | 295                    | 1.443                           | Trägervariation. Ru/C/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                     |
| 18        | 5Ru/TiO2_095       | 1000                   | 100           | 50             | 0.24                     | 0.19                    | 310                    | 1.443                           | Trägervariation. 5 Ru/TiO <sub>2</sub> -P25. Keine<br>EtB-Probe.                      |

### B.3 Übersicht über die verwendeten Katalysatoren

Die Vorbehandlungsmethoden sind wie folgt abgekürzt: Der erste Buchstabe steht für den Vorgang (Trocknung, Calcination, Formierung oder Hydrierung), die nachfolgende Zahl für die Temperatur in Grad Celsius. Die Trocknungen bei 100° C erfolgten über Nacht in einem Trockenschrank, alle anderen Schritte – solange nicht anders vermerkt – nach folgendem Temperaturprogramm (hier als Beispiel 250° C)



**Tabelle B.3:** Übersicht über die eingesetzten Katalysatoren.

| Name                       | Träger<br>/ –                        | Trägvor-<br>behandlung | Sollmetallgehalt<br>/ wt% | Methode<br>/ – | Precursor<br>/ –                  | Prekatalysator-<br>vorbehandlung<br>/ – |
|----------------------------|--------------------------------------|------------------------|---------------------------|----------------|-----------------------------------|---|
|                            |                                      |                        |                           |                |                                   |   |
| 02Ru/Al2O3_001             | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA | keine                  | 0.2                       | IW             | RuCl <sub>3</sub>                 | T100, R250                              |
| 1Ru/Al2O3_002              | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA | keine                  | 1                         | IMP nach [226] | RuCl <sub>3</sub>                 | T100, C250, R250                        |
| 1Ru/Al2O3_002a             | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA | keine                  | 1                         | IMP nach [226] | RuCl <sub>3</sub>                 | T100, C250, R250                        |
| 5Ru/Al2O3_003              | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | keine                  | 5                         | Proprietär     | unbekannt                         | T100, R250                              |
| 01Ru/Al2O3_004             | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA | keine                  | 0.1                       | IW             | RuCl <sub>3</sub>                 | T100, R250                              |
| 1Ru/La2O3_005              | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | keine                  | 1                         | IMP nach [226] | RuCl <sub>3</sub>                 | T100, C250, R250                        |
| 1Pd/Al2O3_006 <sup>1</sup> | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA | keine                  | 1                         | IW             | Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | T100, R250                              |
| 01Cu/Al2O3_026             | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA | keine                  | 0.1                       | IW             | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | T100, R250                              |
| 1Cu/Al2O3_027              | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA | keine                  | 1                         | IW             | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | T100, R250                              |
| 5Cu/Al2O3_028              | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA | keine                  | 5                         | IW             | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | T100, R250                              |
| 10Cu/Al2O3_029             | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA | keine                  | 10                        | IW             | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | T100, R250                              |
| 01Co/Al2O3_030             | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA | keine                  | 0.1                       | IW             | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | T100, R250                              |
| 1Co/Al2O3_031              | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA | keine                  | 1                         | IW             | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | T100, R250                              |
| 5Co/Al2O3_032              | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA | keine                  | 5                         | IW             | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | T100, R250                              |
| 10Co/Al2O3_033             | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA | keine                  | 10                        | IW             | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | T100, R250                              |
| 01Ru/Al2O3_034             | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA | keine                  | 0.1                       | IW             | RuCl <sub>3</sub>                 | T100, R250                              |

...Fortsetzung auf folgender Seite



...Fortsetzung von vorheriger Seite

| Name<br>/ -     | Träger<br>/ -                                   | Trägervor-<br>behandlung<br>/ - | Sollmetallgehalt<br>/ wt% | Methode<br>/ -               | Precursor<br>/ -  | Prekatalysator-<br>vorbehandlung<br>/ -    |
|-----------------|---|---------------------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------|--|
|                 |   |                                 |                           |                              |                   |  |
| 1Ru/Al2O3_035   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | keine                           | 1                         | IW                           | RuCl <sub>3</sub> | Tl00, R250                                 |
| 5Ru/Al2O3_036   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | keine                           | 5                         | IW                           | RuCl <sub>3</sub> | Tl00, R250                                 |
| 10Ru/Al2O3_037  | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | keine                           | 10                        | IW                           | RuCl <sub>3</sub> | Tl00, R250                                 |
| 5Ru/Al2O3_038   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | keine                           | 5                         | IW                           | RuCl <sub>3</sub> | Tl00, R250                                 |
| 5Ru/Al2O3_039   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | keine                           | 5                         | Proprietär                   | unbekannt         | Tl00, R300                                 |
| 5Ru/C_041       | Kohlenstoff                                     | keine                           | 5                         | Proprietär                   | unbekannt         | Tl00, R300                                 |
| 5Ru/C_042       | Kohlenstoff                                     | keine                           | 5                         | Proprietär                   | unbekannt         | keine                                      |
| 10Ru/Al2O3_043  | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | keine                           | 10                        | Proprietär                   | unbekannt         | keine                                      |
| 5Ru/C_043a      | Kohlenstoff                                     | keine                           | 5                         | IW                           | RuCl <sub>3</sub> | keine                                      |
| 8Ru/ZrO2_044    | ZrO <sub>2</sub>                                | keine                           | 8                         | Sol-Gel, nach [161]          | RuCl <sub>3</sub> | In-Situ-Reduktion im Reak-<br>tor.         |
| 1Ru/Al2O3_045   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | keine                           | 1                         | Sol-Gel                      | RuCl <sub>3</sub> | Tl00, R400                                 |
| 1Ru/TiO2_046    | TiO <sub>2</sub> -Mischung                      | keine                           | 1                         | Sol-Gel                      | RuCl <sub>3</sub> | Tl00, R400                                 |
| 2Ru/CeO2_047    | CeO <sub>2</sub>                                | keine                           | 2                         | Sol-Gel                      | RuCl <sub>3</sub> | Tl00, R400                                 |
| 1Ru/Al2O3_048   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | F400                            | 2                         | Fällung (pH 13.2), nach [92] | RuCl <sub>3</sub> | Tl00, R400                                 |
| 1Ru/C/Al2O3_049 | C/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -KL | keine                           | 1                         | unbekannt                    | unbekannt         | keine                                      |
| 1Ru/C/Al2O3_050 | C/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -KL | keine                           | 1                         | unbekannt                    | unbekannt         | keine                                      |
| 5Ru/C_051       | Farbruß   | C450                            | 5                         | IW                           | RuCl <sub>3</sub> | R300                                       |
| 1Ru/SiO2_052    | SiO <sub>2</sub>                                | F400                            | 1                         | Sol-Gel, nach [161]          |                   | Reduktion mit Formaldehyd<br>im basischen. |
| 5Ru/C_053       | Farbruß   | C500                            | 5                         | IW, nach [227]               | RuCl <sub>3</sub> | Tl00, R400                                 |
| 2Ru/ZrO2_054    | ZrO <sub>2</sub>                                | F400                            | 2                         | IW                           | RuCl <sub>3</sub> | Reduktion mit Formaldehyd<br>im basischen. |
| 2Ru/Al2O3_055   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | F400                            | 2                         | IW                           | RuCl <sub>3</sub> | Tl00, R400                                 |
| 2Ru/CeO2_056    | CeO <sub>2</sub>                                | F400                            | 2                         | IW                           | RuCl <sub>3</sub> | Tl00, R400                                 |
| 2Ru/TiO2_057    | TiO <sub>2</sub> , P25                          | F400                            | 2                         | IW                           | RuCl <sub>3</sub> | Tl00, R400                                 |
| 2Ru/SiO2_058    | SiO <sub>2</sub>                                | F400                            | 2                         | IW                           | RuCl <sub>3</sub> | Tl00, R400                                 |
| 2Ru/ZrO2_059    | ZrO <sub>2</sub>                                | F400                            | 6                         | Fällung (pH 12.9), nach [92] | RuCl <sub>3</sub> | Tl00, R400                                 |
| 2Ru/ZrO2_060    | ZrO <sub>2</sub>                                | F400                            | 6                         | Fällung (pH 12.5), nach [92] | RuCl <sub>3</sub> | Tl00, R400                                 |
| 2Ru/ZrO2_061    | ZrO <sub>2</sub>                                | F400                            | 6                         | Fällung (pH 13.3), nach [92] | RuCl <sub>3</sub> | Tl00, R400                                 |
| 2Ru/Al2O3_062   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | F400                            | 2                         | Fällung (pH 12.6), nach [92] | RuCl <sub>3</sub> | Tl00, R400                                 |

...Fortsetzung auf folgender Seite

| Name<br>/ -     | Träger<br>/ -                                   | Trägervor-<br>behandlung | Sollmetallgehalt<br>/ wt% | Methode<br>/ -               | Precursor<br>/ -       | Prekatalysator-<br>vorbehandlung<br>/ - |
|-----------------|---|--------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------|---|
|                 |   |                          |                           |                              |                        |   |
| 2Ru/Al2O3_063   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | F400                     | 2                         | Fällung (pH 13.0), nach [92] | RuCl <sub>3</sub>      | T100, R400                              |
| 2Ru/Al2O3_064   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | F400                     | 2                         | Fällung (pH 12.8), nach [92] | RuCl <sub>3</sub>      | T100, R400                              |
| 2Ru/TiO2_065    | TiO <sub>2</sub> , P25                          | F400                     | 2                         | Fällung (pH 12.8), nach [92] | RuCl <sub>3</sub>      | T100, R400                              |
| 2Ru/Al2O3_066   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | keine                    | 2                         | IW                           | RuCl <sub>3</sub>      | T100, R250                              |
| 2Ru/Al2O3_067   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | F200                     | 2                         | IW                           | RuCl <sub>3</sub>      | T100, R250                              |
| 2Ru/Al2O3_069   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | C200                     | 2                         | IW                           | RuCl <sub>3</sub>      | T100, R250                              |
| 2Ru/Al2O3_070   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | F400                     | 2                         | IW                           | RuCl <sub>3</sub>      | T100, R250                              |
| 2Ru/Al2O3_071   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | C400                     | 2                         | IW                           | RuCl <sub>3</sub>      | T100, R250                              |
| 2Ru/Al2O3_072   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | Gewaschen, T100          | 2                         | IW                           | RuCl <sub>3</sub>      | T100, R250                              |
| 2Ru/Al2O3_073   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | Gewaschen, T100          | 2                         | IW                           | Ru(NO <sub>3</sub> )NO | T100, R250                              |
| 5Ru/Al2O3_074   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | Gewaschen, T100          | 5                         | IW                           | Ru(NO <sub>3</sub> )NO | T100, R250                              |
| 5Ru/Al2O3_075   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | Gewaschen, T100          | 5                         | IW                           | Ru(NO <sub>3</sub> )NO | T100, R250                              |
| 5Ru/Al2O3_076   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | Gewaschen, T100          | 5                         | IW                           | Ru(NO <sub>3</sub> )NO | T100, R250                              |
| 5Ru/Al2O3_077   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | Gewaschen, T100          | 5                         | IW                           | Ru(NO <sub>3</sub> )NO | T100, R250                              |
| 5Ru/Al2O3_078   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | Gewaschen, T100          | 5                         | IW                           | Ru(NO <sub>3</sub> )NO | T100, R250                              |
| 5Ru/Al2O3_079   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | Gewaschen, T100          | 5                         | IW                           | Ru(NO <sub>3</sub> )NO | T100, R250                              |
| 5Ru/Al2O3_080   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | Gewaschen, T100          | 5                         | IW                           | Ru(NO <sub>3</sub> )NO | T100, R250                              |
| 5Ru/Al2O3_081   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | Gewaschen, T100          | 5                         | IW                           | Ru(NO <sub>3</sub> )NO | T100, R250                              |
| 5Ru/Al2O3_082+x | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | F400                     | 5                         | IW                           | Ru(NO <sub>3</sub> )NO | T100, R250                              |
| 5Ru/MgO_087     | MgO   | F400                     | 5                         | IW                           | Ru(NO <sub>3</sub> )NO | T100, R250                              |
| 5Ru/TiO2_090    | TiO <sub>2</sub> , Anatas                       | F400                     | 5                         | IW                           | Ru(NO <sub>3</sub> )NO | T100, R250                              |
| 5Ru/TiO2_091    | TiO <sub>2</sub> , Rutil                        | F400                     | 5                         | IW                           | Ru(NO <sub>3</sub> )NO | T100, R250                              |
| 5Ru/Al2O3_093+x | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | F400                     | 5                         | IW                           | Ru(NO <sub>3</sub> )NO | T100, R250                              |
| 5Ru/TiO2_095    | TiO <sub>2</sub> , P25                          | F400                     | 5                         | IW                           | Ru(NO <sub>3</sub> )NO | T100, R250                              |
| 5Ru/ZnO_099     | ZnO   | F400                     | 5                         | IW                           | Ru(NO <sub>3</sub> )NO | T100, R250                              |
| 5Ru/CeO2_101    | CeO <sub>2</sub>                                | F400                     | 5                         | IW                           | Ru(NO <sub>3</sub> )NO | T100, R250                              |
| 5Ru/C/Al2O3_103 | C/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -KL | F400                     | 5                         | IW                           | Ru(NO <sub>3</sub> )NO | T100, R250                              |
| 5Ru/Al2O3_115+x | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AA    | F400                     | 5                         | IW                           | Ru(NO <sub>3</sub> )NO | T100, R250                              |

## B.4 Übersicht über die Versuche im Multibatch

Alle Versuche wurden bei 80° C und mit 120 min Reaktionszeit durchgeführt.

**Tabelle B.4:** Übersicht über die Versuche im Multibatch.

| VM<br>/ - | CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub><br>/ - | $n_{\text{CO}_2}$<br>/ mol | $p_{\text{ges}}$<br>/ bar | $m_{\text{kat}}$<br>/ mg | $p_{\text{CO}_2}$ Vorlage<br>/ bar | $t_{\text{CO}_2, \text{Zugabe}}$<br>/ s | $A_{\text{HCOOH}}$<br>/ $\mu\text{V} \cdot \text{min}$ | $\text{CHCOOH}$<br>/ $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ | U<br>/ % |
|-----------|--|----------------------------|---------------------------|--------------------------|------------------------------------|---|--|--|----------|
| VM030.1   | 1                                      | 0.0075                     | 11.74                     | 100.3                    | 5                                  | 20                                      | 94.0   | $1.159 \cdot 10^{-3}$                              | 0.15     |
| VM030.2   | 0.5                                    | 0.0075                     | 19.08                     | 100.2                    | 5                                  | 20                                      | 426.6  | $3.804 \cdot 10^{-3}$                              | 0.51     |
| VM030.4   | 0.2                                    | 0.0075                     | 41.10                     | 100.0                    | 5                                  | 20                                      | 1188.1   | $1.053 \cdot 10^{-2}$                              | 1.40     |
| VM031.1   | 1                                      | 0.0670                     | 95.57                     | 100.1                    | 30                                 | 40                                      | 7375.6   | $4.381 \cdot 10^{-2}$                              | 0.65     |
| VM031.2   | 2                                      | 0.0670                     | 62.79                     | 99.7                     | 30                                 | 40                                      | 3449.8   | $2.269 \cdot 10^{-2}$                              | 0.68     |
| VM031.4   | 5                                      | 0.0670                     | 43.11                     | 99.7                     | 30                                 | 40                                      | 1565.6   | $1.256 \cdot 10^{-2}$                              | 0.94     |
| VM031.5   | 10                                     | 0.0670                     | 36.56                     | 100.2                    | 30                                 | 40                                      | 43.8   | $7.594 \cdot 10^{-4}$                              | 0.11     |
| VM028.1   | 1                                      | 0.0670                     | 95.57                     | 99.8                     | 30                                 | 40                                      | 7523.0   | $4.460 \cdot 10^{-2}$                              | 0.67     |
| VM028.2   | 1                                      | 0.0540                     | 78.35                     | 99.9                     | 30                                 | 20                                      | 7260.7   | $4.319 \cdot 10^{-2}$                              | 0.80     |
| VM028.4   | 1                                      | 0.0473                     | 66.79                     | 100.1                    | 30                                 | 10                                      | 7460.8   | $4.427 \cdot 10^{-2}$                              | 0.94     |
| VM028.5   | 1                                      | 0.0260                     | 35.95                     | 99.7                     | 15                                 | 10                                      | 1884.3   | $1.427 \cdot 10^{-2}$                              | 0.55     |
| VM029.1   | 5                                      | 0.0670                     | 43.11                     | 100.2                    | 30                                 | 40                                      | 2228.0   | $1.612 \cdot 10^{-2}$                              | 1.20     |
| VM029.2   | 5                                      | 0.0540                     | 36.07                     | 100.2                    | 30                                 | 20                                      | 1692.5   | $1.324 \cdot 10^{-2}$                              | 1.23     |
| VM029.4   | 5                                      | 0.0473                     | 29.76                     | 100.3                    | 30                                 | 10                                      | 718.5  | $6.126 \cdot 10^{-3}$                              | 0.65     |
| VM029.5   | 5                                      | 0.0260                     | 15.59                     | 99.9                     | 15                                 | 10                                      | 118.8  | $1.356 \cdot 10^{-3}$                              | 0.26     |
| VM037.1   | 5                                      | 0.0943                     | 53.56                     | 100.3                    | 40                                 | 30                                      | 2816.9   | $1.929 \cdot 10^{-2}$                              | 1.02     |
| VM037.2   | 5                                      | 0.1000                     | 58.77                     | 100.0                    | 50                                 | 10                                      | 2678.5   | $1.855 \cdot 10^{-2}$                              | 0.93     |
| VM037.4   | 5                                      | 0.1227                     | 67.62                     | 100.2                    | 50                                 | 20                                      | 3032.1   | $2.045 \cdot 10^{-2}$                              | 0.83     |
| VM037.5   | 5                                      | 0.1325                     | 77.14                     | 99.8                     | 50                                 | 50                                      | 3179.4   | $2.124 \cdot 10^{-2}$                              | 0.80     |
| VM039.4   | 1                                      | 0.0427                     | 59.99                     | 100.1                    | 25                                 | 10                                      | 2118.0   | $1.553 \cdot 10^{-2}$                              | 0.36     |
| VM039.5   | 1                                      | 0.0409                     | 64.03                     | 99.7                     | 20                                 | 30                                      | 2930.0   | $1.990 \cdot 10^{-2}$                              | 0.49     |

---

## Anhang C

# Rohdaten der Versuche

### C.1 Rohdaten der Versuche im Rührautoklav

**Versuche VB001–VB006** In den Versuchen VB001 und VB006 ließen sich Spuren von Ameisensäure detektieren, die Versuche VB002–004 zeigten keinerlei Aktivität zur Ameisensäurebildung. Bei den Versuchen VB002 und VB003 bildete sich in Abhängigkeit vom Partialdruck an Wasserstoff Methan, 10 und 1 vol%. Versuch VB005 wurde abgebrochen.

Die Versuche VB007–VB010 zeigten ebenfalls keinerlei Aktivität bezüglich Ameisensäure.

#### Rohdaten des Versuchs VB011

| Zeit<br>/ min   | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---|---------------------------|---------------------------------|---------------|
| 0   | –                         | 0                               | 0             |
| 180   | 1.0                       | 3.9                             | 4.9           |
| Anfangskonzentration an Wasser: $0.022 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                           |                                 |               |
| Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.  |                           |                                 |               |

#### Rohdaten des Versuchs VB012

| Zeit<br>/ min   | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---|---------------------------|---------------------------------|---------------|
| 0   | –                         | 0                               | 0             |
| 180   | 1.4                       | 3.9                             | 5.3           |
| Anfangskonzentration an Wasser: $0.024 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                           |                                 |               |
| Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.  |                           |                                 |               |

#### Rohdaten des Versuchs VB013

| Zeit<br>/ min   | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---|---------------------------|---------------------------------|---------------|
| 0   | –                         | 0                               | 0             |
| 150   | 0.8                       | 4.3                             | 5.1           |
| Anfangskonzentration an Wasser: $0.021 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$     |                           |                                 |               |
| Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, Spuren an Methan detektiert. |                           |                                 |               |

### Rohdaten des Versuchs VB014

| Zeit<br>/ min   | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---|---------------------------|---------------------------------|---------------|
| 0   | –                         | 0                               | 0             |
| 150   | –                         | 7.2                             | 7.2           |
| Anfangskonzentration an Wasser: $0.018 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                           |                                 |               |
| Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.  |                           |                                 |               |

### Rohdaten des Versuchs VB015

| Zeit<br>/ min   | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---|---------------------------|---------------------------------|---------------|
| 0   | –                         | 0                               | 0             |
| 120   | –                         | 3.6                             | 3.6           |
| Anfangskonzentration an Wasser: $0.020 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                           |                                 |               |
| Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.  |                           |                                 |               |

### Rohdaten des Versuchs VB016

| Zeit<br>/ min   | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---|---------------------------|---------------------------------|---------------|
| 0   | –                         | 0                               | 0             |
| 120   | 0.7                       | 1.8                             | 2.5           |
| Anfangskonzentration an Wasser: $0.023 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                           |                                 |               |
| Gasmessung: Keine Gasprobennahme.                                   |                           |                                 |               |

### Rohdaten des Versuchs VB017

| Zeit<br>/ min   | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---|---------------------------|---------------------------------|---------------|
| 0   | –                         | 0                               | 0             |
| 120   | 0.5                       | n.A.                            | n.A.          |
| Anfangskonzentration an Wasser: $0.019 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                           |                                 |               |
| Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.  |                           |                                 |               |

### Rohdaten des Versuchs VB018

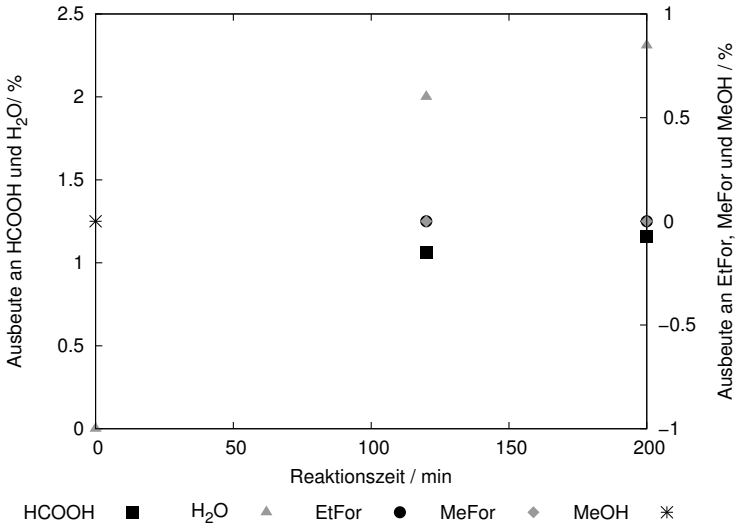
| Zeit<br>/ min   | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---|---------------------------|---------------------------------|---------------|
| 0   | –                         | 0                               | 0             |
| 120   | 1.1                       | 3.2                             | 4.3           |
| Anfangskonzentration an Wasser: $0.009 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$     |                           |                                 |               |
| Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, Spuren an Methan detektiert. |                           |                                 |               |

Rohdaten des Versuchs VB019

| Zeit<br>/ min | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---------------|---------------------------|---------------------------------|---------------|
| 0             | –                         | 0                               | 0             |
| 120           | 0.5                       | 2.9                             | 3.4           |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.017 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

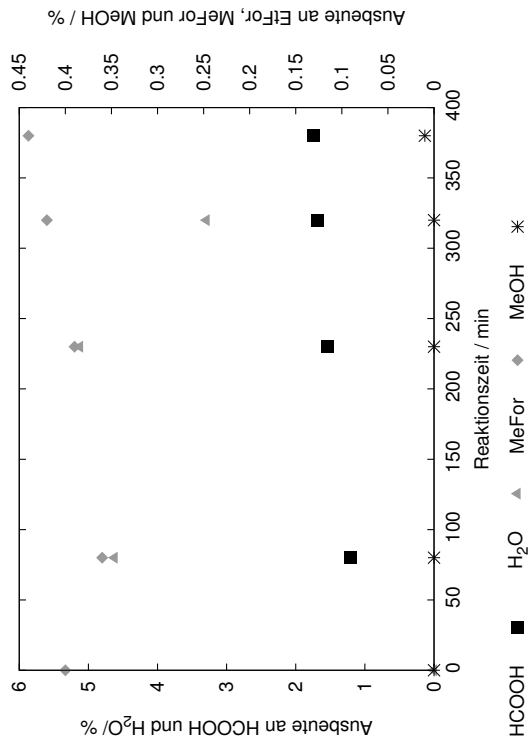
Rohdaten des Versuchs VB020



| Zeit<br>/ min | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{EtFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeOH}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|
| 0             | –                         | –                         | 0                               | –                         | 0                        | 0             |
| 120           | 1.06                      | 0                         | 2.00                            | 0                         | –                        | 3.06          |
| 200           | 1.16                      | 0                         | 2.31                            | 0                         | –                        | 3.47          |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.014 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

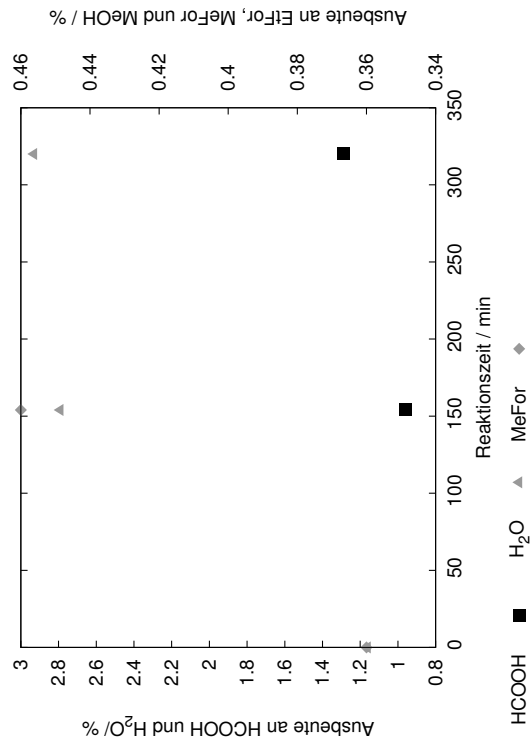
# Rohdaten des Versuchs VB021



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | -                      | -                      | 0                            | 0.40                   | 0                     | 0.40       |
| 80         | 1.21                   | -                      | 4.62                         | 0.36                   | 0.00                  | 6.18       |
| 230        | 1.54                   | -                      | 5.12                         | 0.39                   | 0.00                  | 7.05       |
| 320        | 1.68                   | -                      | 3.29                         | 0.42                   | 0.00                  | 5.38       |
| 380        | 1.75                   | -                      | -                            | 0.44                   | 0.01                  | 2.19       |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.016 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert,  $S_{\text{CH}_4} = 0.95\%$ .

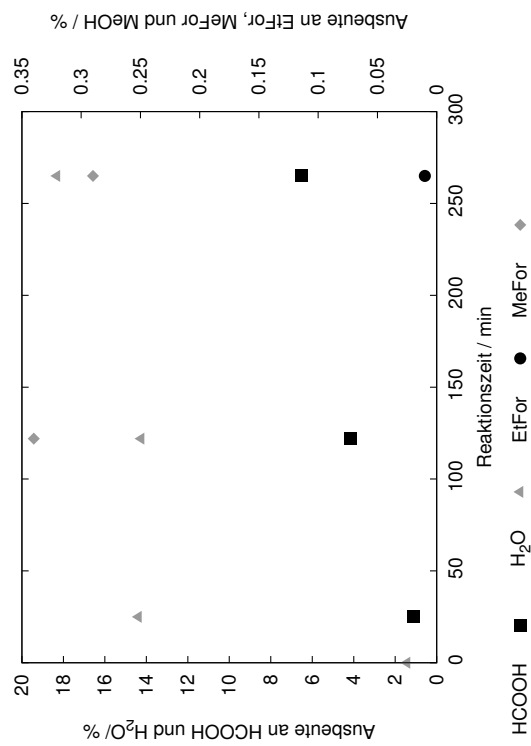
# Rohdaten des Versuchs VB022



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | -                      | -                      | 1.16                         | 0.36                   | -                     | 1.52       |
| 154        | 0.96                   | -                      | 2.79                         | 0.46                   | -                     | 4.21       |
| 320        | 1.29                   | -                      | 2.93                         | -                      | -                     | 4.21       |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.015 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung:  $S_{\text{CO}} = 1.16\%$ ,  $S_{\text{CH}_4} = 2.18\%$ .

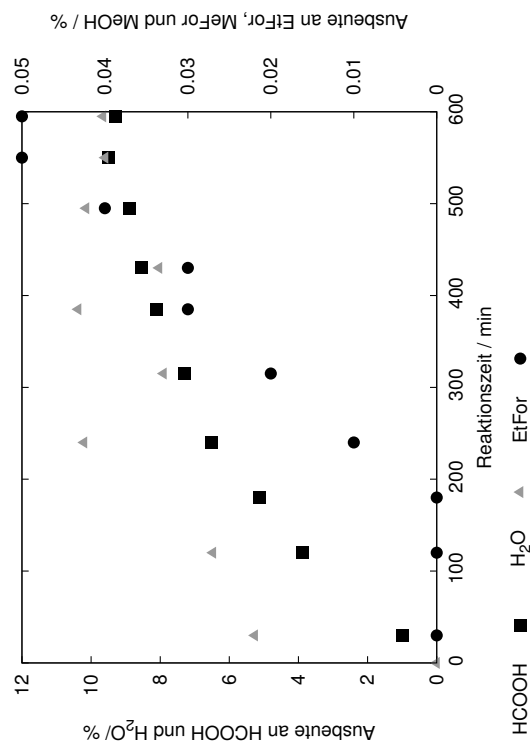
# Rohdaten des Versuchs VB023



| Zeit<br>/ min | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{EtFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeOH}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|
| 0             | –                         | –                         | 1.42                            | –                         | –                        | 1.42          |
| 25            | 1.11                      | –                         | 14.37                           | –                         | –                        | 15.47         |
| 122           | 4.15                      | –                         | 14.24                           | 0.34                      | –                        | 18.74         |
| 265           | 6.53                      | 0.01                      | 18.30                           | 0.29                      | –                        | 25.13         |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.016 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung:  $S_{\text{CO}} = 0.20\%$ , kein Methan detektiert.

# Rohdaten des Versuchs VB024



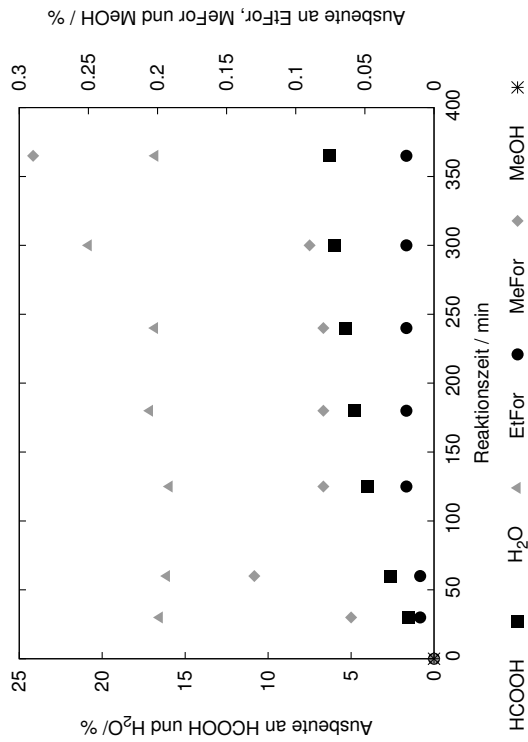
| Zeit<br>/ min | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{EtFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeOH}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|
| 0             | –                         | –                         | 0                               | –                         | –                        | 0             |
| 30            | 1.00                      | 0                         | 5.26                            | –                         | –                        | 6.27          |
| 120           | 3.88                      | 0                         | 6.47                            | –                         | –                        | 10.35         |
| 180           | 5.14                      | 0.00                      | –                               | –                         | –                        | 5.14          |
| 240           | 6.51                      | 0.01                      | 10.20                           | –                         | –                        | 16.72         |
| 315           | 7.30                      | 0.02                      | 7.90                            | –                         | –                        | 15.22         |
| 385           | 8.12                      | 0.03                      | 10.37                           | –                         | –                        | 18.52         |
| 430           | 8.54                      | 0.03                      | 8.03                            | –                         | –                        | 16.60         |
| 495           | 8.89                      | 0.04                      | 10.14                           | –                         | –                        | 19.07         |
| 550           | 9.51                      | 0.05                      | 9.59                            | –                         | –                        | 19.15         |
| 595           | 9.29                      | 0.05                      | 9.65                            | –                         | –                        | 19.00         |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.016 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gasmessung: Keine Gasprobennahme.

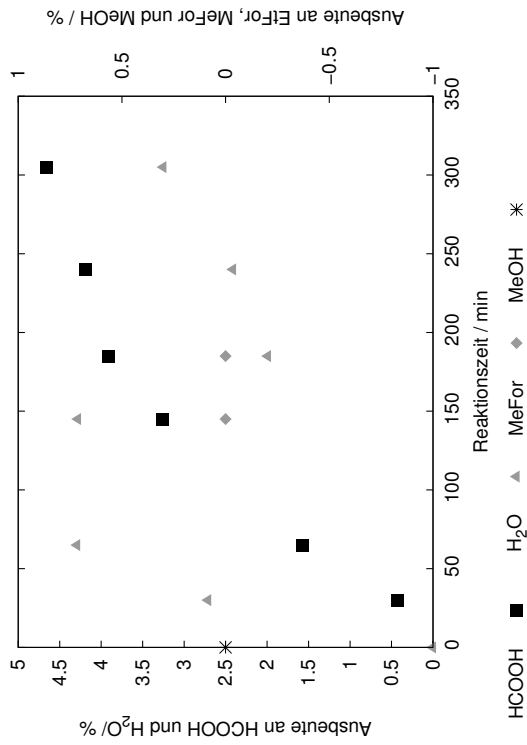


# Rohdaten des Versuchs VB025



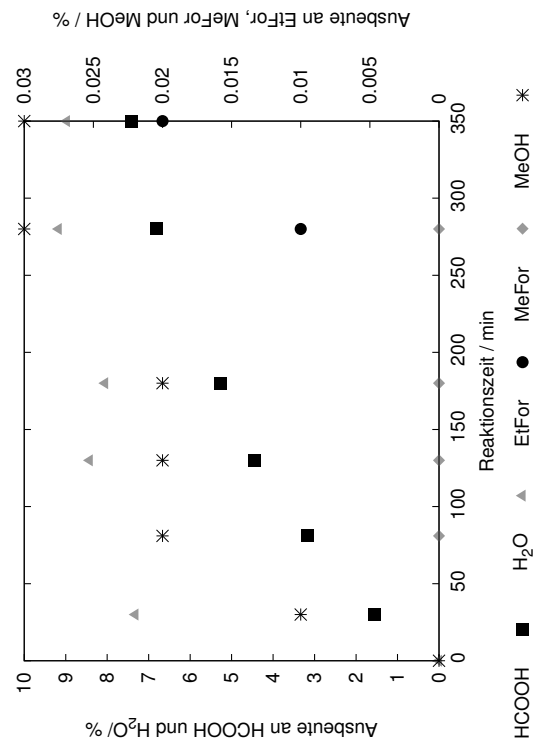
| Zeit / min  | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|---|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0   | –                      | 0                      | 0                            | 0                      | 0                     | 0          |
| 30  | 1.54                   | 0.01                   | 16.53                        | 0.06                   | –                     | 18.14      |
| 60  | 2.65                   | 0.01                   | 16.10                        | 0.13                   | –                     | 18.90      |
| 125   | 4.03                   | 0.02                   | 15.94                        | 0.08                   | –                     | 20.06      |
| 180   | 4.77                   | 0.02                   | 17.12                        | 0.08                   | –                     | 21.99      |
| 240   | 5.34                   | 0.02                   | 16.82                        | 0.08                   | –                     | 22.25      |
| 300   | 5.98                   | 0.02                   | 20.81                        | 0.09                   | –                     | 26.89      |
| 365   | 6.28                   | 0.02                   | 16.80                        | 0.29                   | –                     | 23.38      |
| Anfangskonzentration an Wasser: $0.022 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                        |                        |                              |                        |                       |            |
| Gasmessung: $S_{\text{CO}} = 0.32 \%$ , kein Methan detektiert.     |                        |                        |                              |                        |                       |            |

# Rohdaten des Versuchs VB026



| Zeit / min  | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|---|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0   | –                      | –                      | 0                            | –                      | 0                     | 0          |
| 30  | 0.43                   | –                      | 2.71                         | –                      | –                     | 3.12       |
| 65  | 1.57                   | –                      | 4.29                         | –                      | –                     | 5.85       |
| 145   | 3.26                   | –                      | 4.28                         | 0.00                   | –                     | 7.53       |
| 185   | 3.91                   | –                      | 1.99                         | 0.00                   | –                     | 5.89       |
| 240   | 4.19                   | –                      | 2.41                         | –                      | –                     | 6.59       |
| 305   | 4.66                   | –                      | 3.25                         | –                      | –                     | 7.91       |
| Anfangskonzentration an Wasser: $0.021 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                        |                        |                              |                        |                       |            |
| Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.  |                        |                        |                              |                        |                       |            |

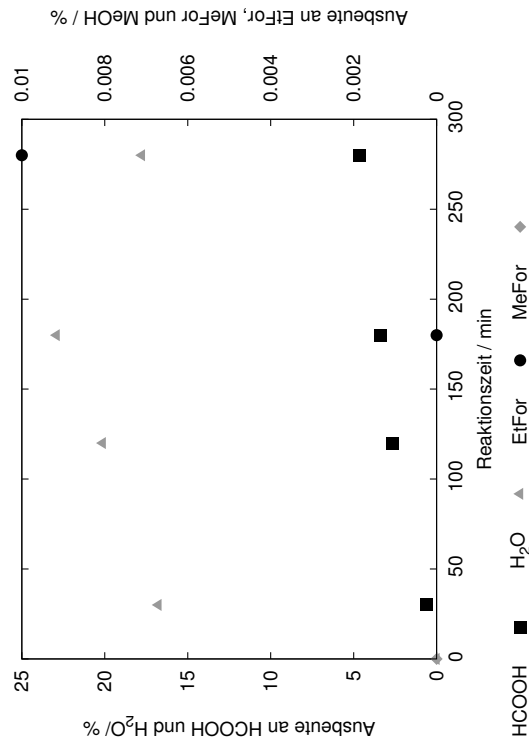
# Rohdaten des Versuchs VB027



| Zeit<br>/ min | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{EtFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeOH}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|
| 0             | —                         | —                         | 0                               | —                         | 0                        | 0             |
| 30            | 1.56                      | —                         | 7.32                            | —                         | 0.01                     | 8.89          |
| 81            | 3.17                      | —                         | —                               | 0                         | 0.02                     | 3.18          |
| 130           | 4.44                      | —                         | 8.42                            | 0                         | 0.02                     | 12.88         |
| 180           | 5.28                      | —                         | 8.05                            | 0                         | 0.02                     | 13.36         |
| 280           | 6.80                      | 0.01                      | 9.17                            | 0                         | 0.03                     | 16.01         |
| 350           | 7.42                      | 0.02                      | 8.97                            | —                         | 0.03                     | 16.44         |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.040 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

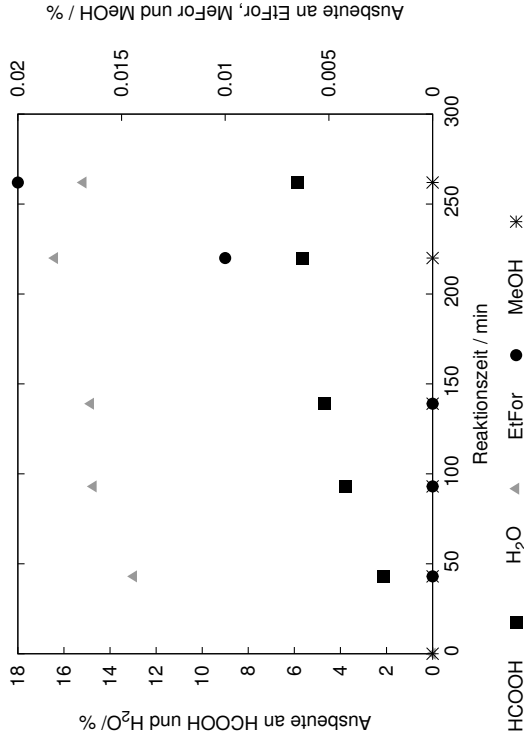
# Rohdaten des Versuchs VB028



| Zeit<br>/ min | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{EtFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeOH}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|
| 0             | –                         | –                         | 0                               | 0.00                      | –                        | 0.00          |
| 30            | 0.60                      | –                         | 16.76                           | –                         | –                        | 17.36         |
| 120           | 2.64                      | –                         | 20.12                           | –                         | –                        | 22.76         |
| 180           | 3.41                      | 0.00                      | 22.90                           | –                         | –                        | 26.30         |
| 280           | 4.66                      | 0.01                      | 17.76                           | –                         | –                        | 22.43         |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.019  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

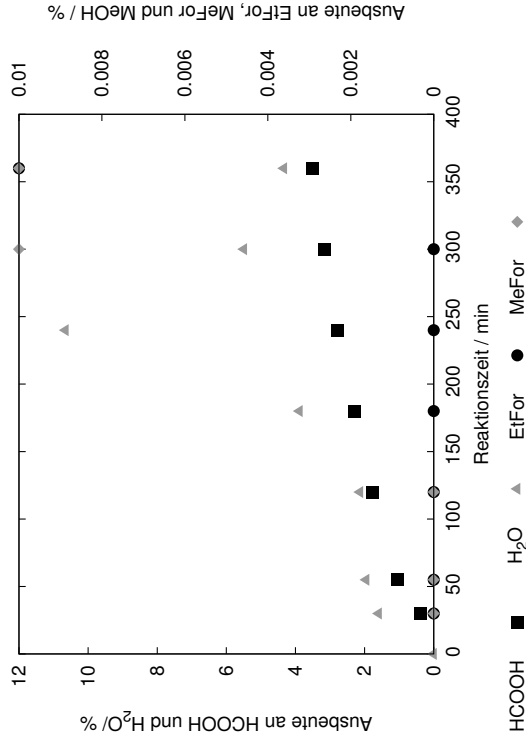
Rohdaten des Versuchs VB029



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}} / \%$ | $Y_{\text{EtFor}} / \%$ | $Y_{\text{H}_2\text{O}} / \%$ | $Y_{\text{MeFor}} / \%$ | $Y_{\text{MeOH}} / \%$ | Umsatz / % |
|------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|------------------------|------------|
| 0          | -                       | -                       | 0                             | -                       | 0                      | 0          |
| 43         | 2.13                    | 0                       | 12.96                         | -                       | 0                      | 15.08      |
| 93         | 3.79                    | 0                       | 14.71                         | -                       | 0.00                   | 18.49      |
| 139        | 4.70                    | 0.00                    | 14.83                         | -                       | 0.00                   | 19.52      |
| 220        | 5.64                    | 0.01                    | 16.39                         | -                       | 0.00                   | 22.03      |
| 262        | 5.88                    | 0.02                    | 15.15                         | -                       | 0.00                   | 21.03      |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.018  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

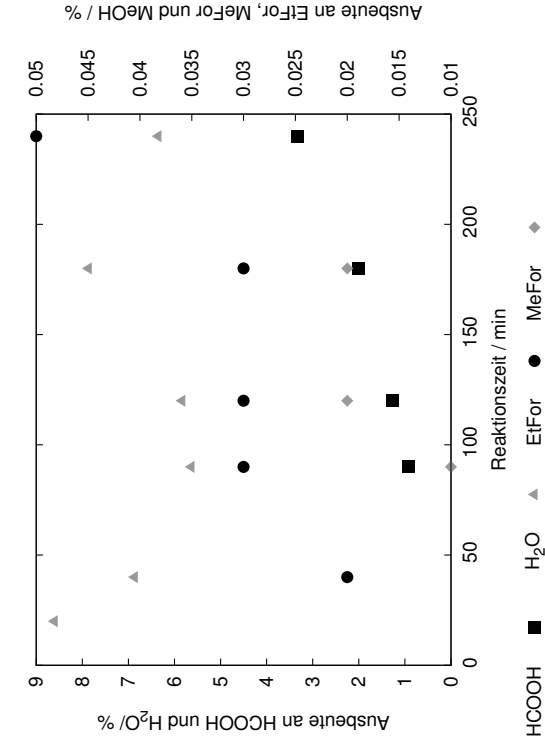
Rohdaten des Versuchs VB030



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}} / \%$ | $Y_{\text{EtFor}} / \%$ | $Y_{\text{H}_2\text{O}} / \%$ | $Y_{\text{MeFor}} / \%$ | $Y_{\text{MeOH}} / \%$ | Umsatz / % |
|------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|------------------------|------------|
| 0          | -                       | -                       | 0                             | -                       | -                      | 0          |
| 30         | 0.39                    | 0                       | 1.59                          | 0                       | -                      | 1.97       |
| 55         | 1.06                    | 0                       | 1.95                          | 0                       | -                      | 3.00       |
| 120        | 1.76                    | 0                       | 2.13                          | 0                       | -                      | 3.88       |
| 180        | 2.28                    | 0                       | 3.88                          | -                       | -                      | 6.16       |
| 240        | 2.78                    | 0                       | 10.65                         | -                       | -                      | 13.43      |
| 300        | 3.15                    | 0.00                    | 5.49                          | 0.01                    | -                      | 8.65       |
| 360        | 3.50                    | 0.01                    | 4.33                          | 0.01                    | -                      | 7.85       |

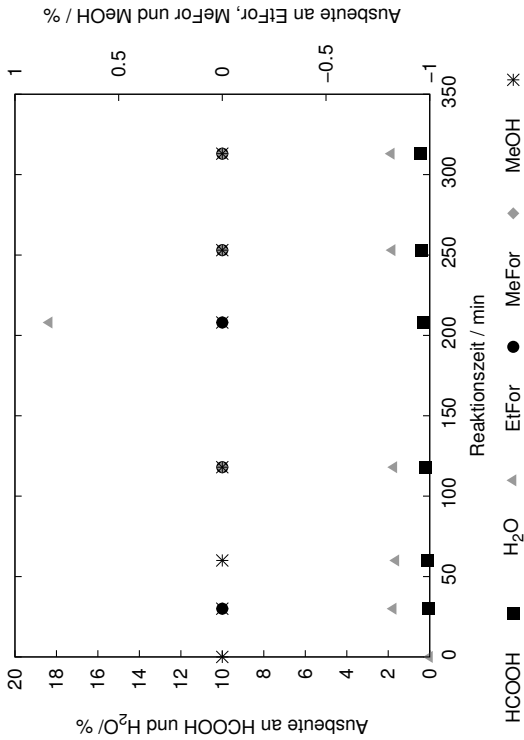
Anfangskonzentration an Wasser: 0.029  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung:  $S_{\text{CO}} = 1.52\%$ , kein Methan detektiert.

Rohdaten des Versuchs VB031



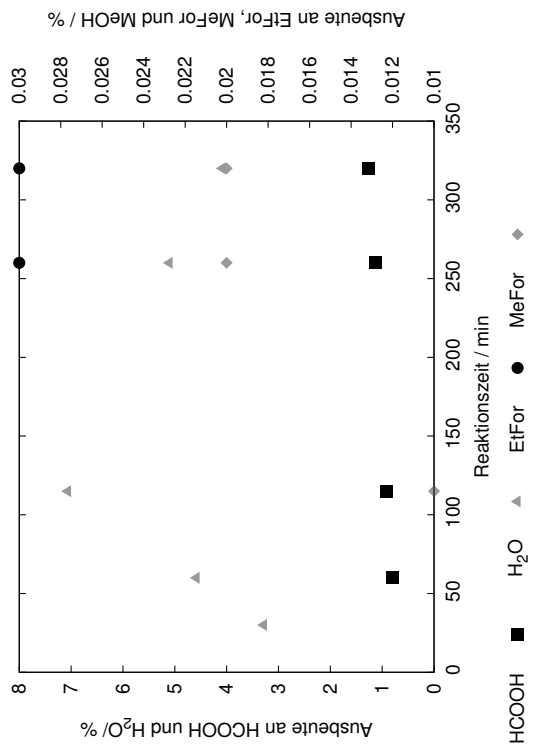
Anfangskonzentration an Wasser:  $0.019 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

Rohdaten des Versuchs VB032



Anfangskonzentration an Wasser:  $0.026 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

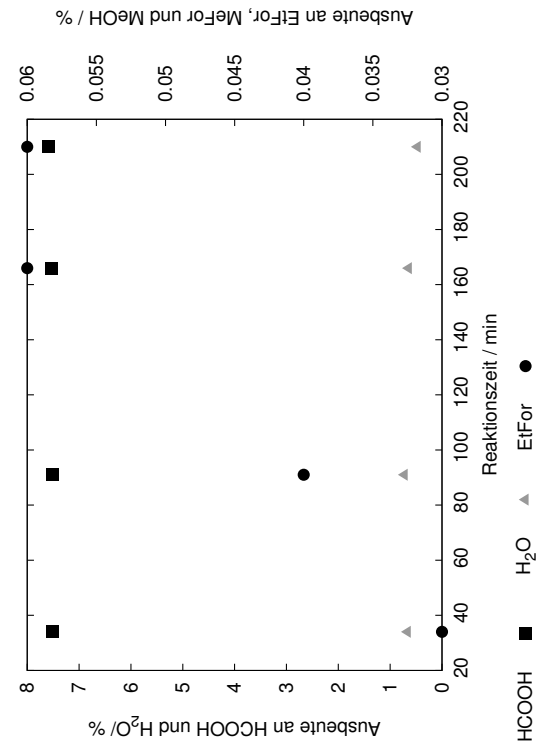
### Rohdaten des Versuchs VB033



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 30         | –                      | –                      | 3.28                         | –                      | –                     | 3.28       |
| 60         | 0.80                   | –                      | 4.58                         | –                      | –                     | 5.38       |
| 115        | 0.91                   | –                      | 7.06                         | 0.01                   | –                     | 7.99       |
| 260        | 1.13                   | 0.03                   | 5.10                         | 0.02                   | –                     | 6.28       |
| 320        | 1.26                   | 0.03                   | 4.08                         | 0.02                   | –                     | 5.40       |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.016 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

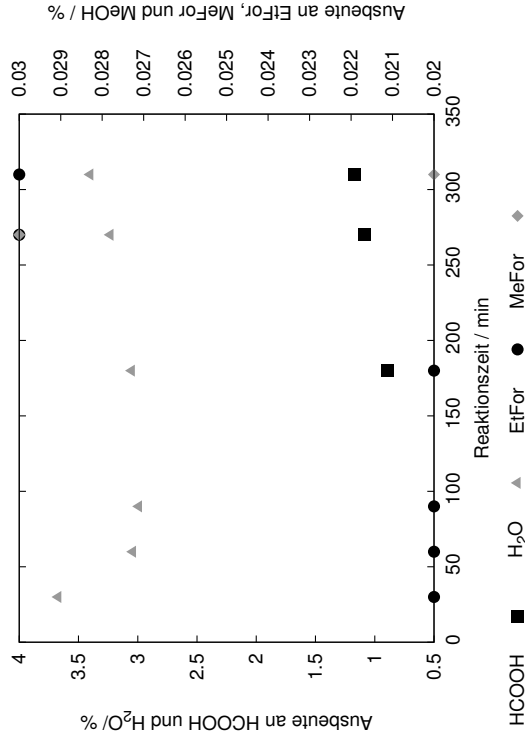
### Rohdaten des Versuchs VB034



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 34         | 7.51                   | 0.03                   | 0.66                         | –                      | –                     | 8.20       |
| 91         | 7.52                   | 0.04                   | 0.72                         | –                      | –                     | 8.28       |
| 166        | 7.54                   | 0.06                   | 0.64                         | –                      | –                     | 8.24       |
| 210        | 7.59                   | 0.06                   | 0.47                         | –                      | –                     | 8.12       |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.035 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

Rohdaten des Versuchs VB035



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 30         | —                      | 0.02                   | 3.67                         | —                      | —                     | 3.69       |
| 60         | —                      | 0.02                   | 3.04                         | —                      | —                     | 3.06       |
| 90         | —                      | 0.02                   | 2.99                         | —                      | —                     | 3.02       |
| 180        | 0.89                   | 0.02                   | 3.05                         | —                      | —                     | 3.96       |
| 270        | 1.09                   | 0.03                   | 3.23                         | 0.03                   | —                     | 4.38       |
| 310        | 1.17                   | 0.03                   | 3.40                         | 0.02                   | —                     | 4.62       |

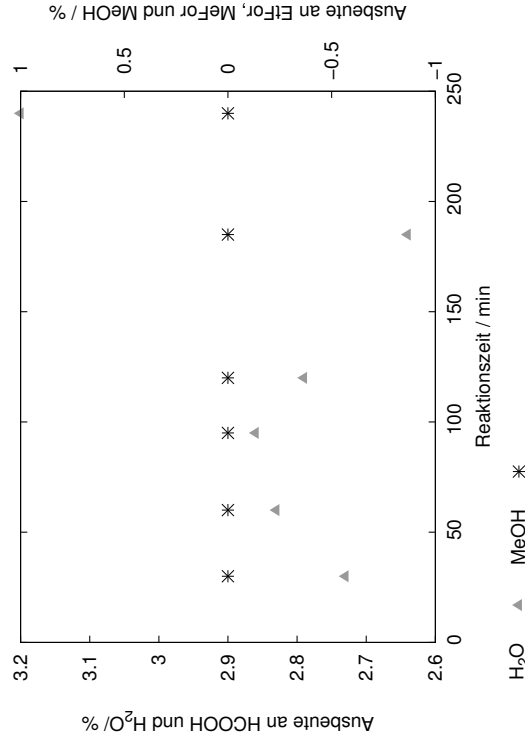
Anfangskonzentration an Wasser:

0.046  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gasmessung:

Keine Gasprobenahme.

Rohdaten des Versuchs VB036



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 30         | —                      | —                      | 2.73                         | —                      | 0.00                  | 2.73       |
| 60         | —                      | —                      | 2.83                         | —                      | 0.00                  | 2.83       |
| 95         | —                      | —                      | 2.86                         | —                      | 0.00                  | 2.86       |
| 120        | —                      | —                      | 2.79                         | —                      | 0.00                  | 2.79       |
| 185        | —                      | —                      | 2.64                         | —                      | 0.00                  | 2.64       |
| 240        | —                      | —                      | 3.20                         | —                      | 0.00                  | 3.20       |

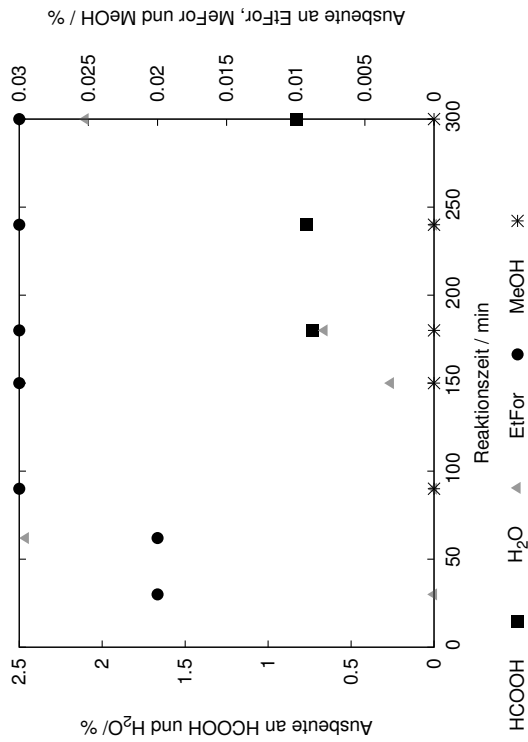
Anfangskonzentration an Wasser:

0.046  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gasmessung:

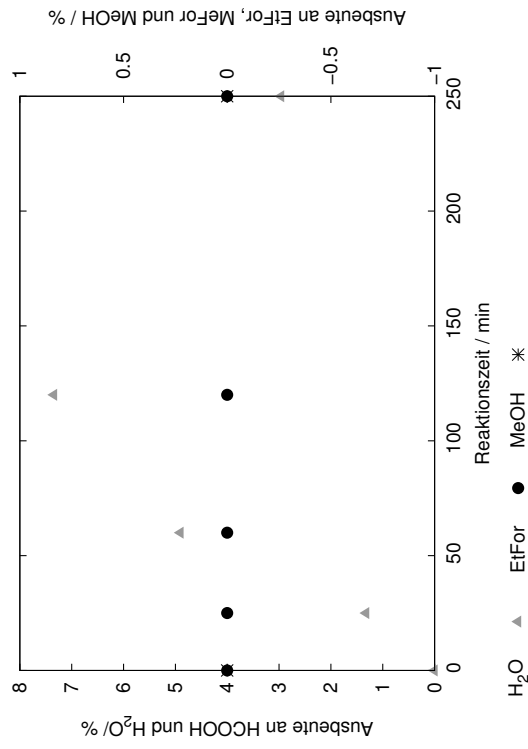
Keine Gasprobenahme.

### Rohdaten des Versuchs VB037



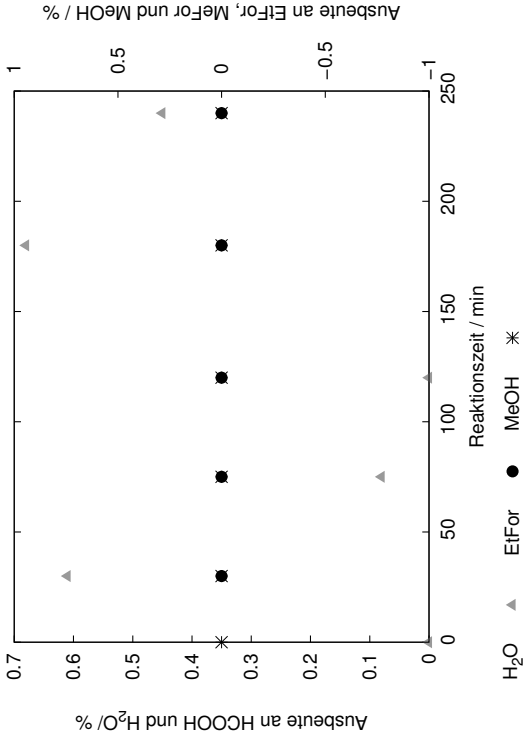
| Zeit / min  | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|---|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 30  | -                      | 0.02                   | 0                            | -                      | -                     | 0.02       |
| 62  | -                      | 0.02                   | 2.46                         | -                      | -                     | 2.48       |
| 90  | -                      | 0.03                   | 0                            | -                      | 0.00                  | 0.03       |
| 150   | -                      | 0.03                   | 0.26                         | -                      | 0.00                  | 0.29       |
| 180   | 0.73                   | 0.03                   | 0.66                         | -                      | 0.00                  | 1.42       |
| 240   | 0.77                   | 0.03                   | 0                            | -                      | 0.00                  | 0.80       |
| 300   | 0.83                   | 0.03                   | 2.10                         | -                      | 0.00                  | 2.96       |
| Anfangskonzentration an Wasser: $0.281 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                        |                        |                              |                        |                       |            |
| Gasmessung: Keine Gasprobenahme.                                    |                        |                        |                              |                        |                       |            |

### Rohdaten des Versuchs VB038



| Zeit / min  | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|---|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0   | -                      | 0                      | 0                            | -                      | 0                     | 0          |
| 25  | -                      | 0                      | 1.32                         | -                      | -                     | 1.32       |
| 60  | -                      | 0                      | 4.90                         | -                      | -                     | 4.90       |
| 120   | -                      | 0                      | 7.34                         | -                      | -                     | 7.34       |
| 250   | -                      | 0                      | 2.96                         | -                      | 0.00                  | 2.96       |
| Anfangskonzentration an Wasser: $0.034 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                        |                        |                              |                        |                       |            |
| Gasmessung: Keine Gasprobenahme.                                    |                        |                        |                              |                        |                       |            |

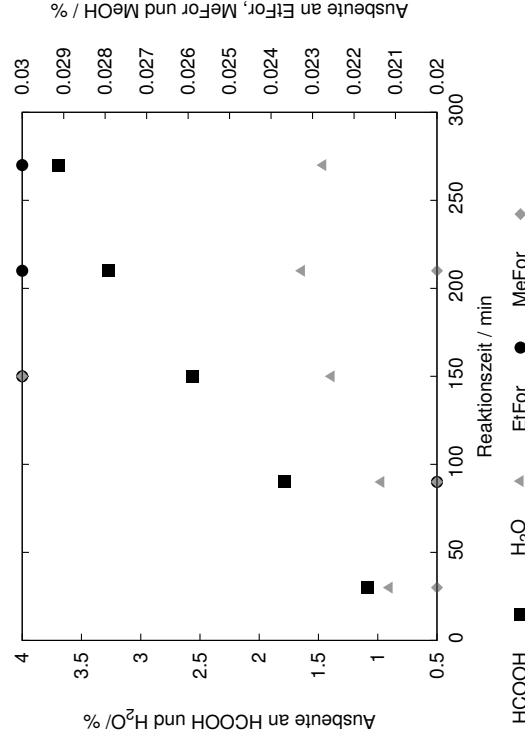
Rohdaten des Versuchs VB039



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | —                      | —                      | 0                            | —                      | 0                     | 0          |
| 30         | —                      | 0                      | 0.61                         | —                      | 0.00                  | 0.62       |
| 75         | —                      | 0                      | 0.08                         | —                      | 0.00                  | 0.08       |
| 120        | —                      | 0                      | 0                            | —                      | 0.00                  | 0.00       |
| 180        | —                      | 0.00                   | 0.68                         | —                      | 0.00                  | 0.68       |
| 240        | —                      | 0                      | 0.45                         | —                      | 0.00                  | 0.45       |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.032 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

Rohdaten des Versuchs VB040

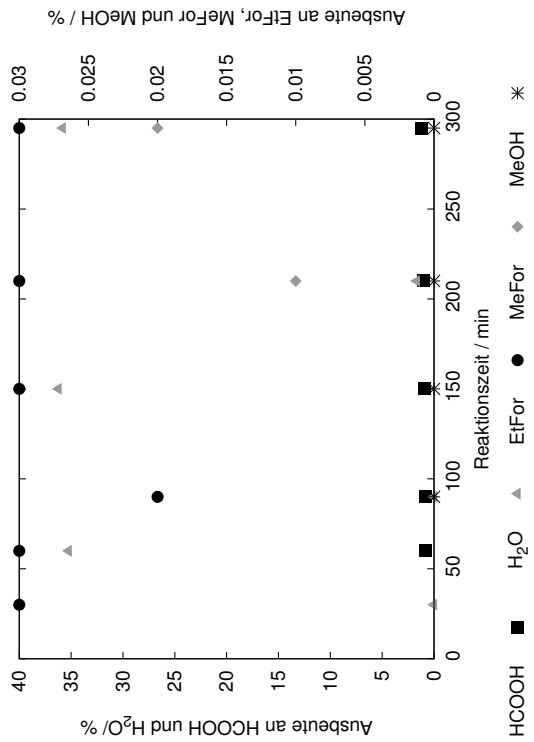


| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 30         | 1.09                   | —                      | 0.90                         | 0.02                   | —                     | 2.01       |
| 90         | 1.79                   | 0.02                   | 0.97                         | 0.02                   | —                     | 2.81       |
| 150        | 2.56                   | 0.03                   | 1.39                         | 0.03                   | —                     | 4.00       |
| 210        | 3.27                   | 0.03                   | 1.64                         | 0.02                   | —                     | 4.97       |
| 270        | 3.69                   | 0.03                   | 1.46                         | —                      | —                     | 5.19       |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.031 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

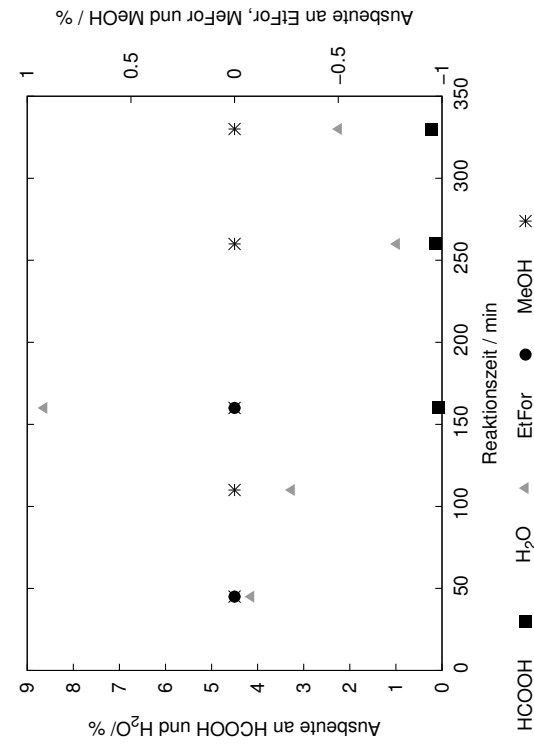


# Rohdaten des Versuchs VB041



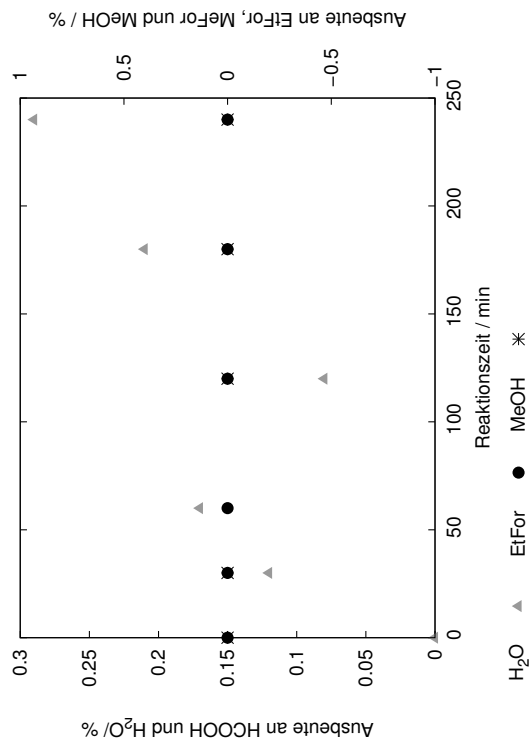
| Zeit / min  | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|---|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 30  | –                      | 0.03                   | 0                            | –                      | –                     | 0.03       |
| 60  | 0.82                   | 0.03                   | 35.22                        | –                      | –                     | 36.07      |
| 90  | 0.85                   | 0.02                   | 0                            | –                      | 0.00                  | 0.87       |
| 150   | 0.94                   | 0.03                   | 36.20                        | –                      | 0.00                  | 37.17      |
| 210   | 1.04                   | 0.03                   | 1.66                         | 0.01                   | 0.00                  | 2.74       |
| 295   | 1.21                   | 0.03                   | 35.80                        | 0.02                   | 0.00                  | 37.06      |
| Anfangskonzentration an Wasser: 0.276 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                        |                        |                              |                        |                       |            |
| Gasmessung: Keine Gasprobenahme.                                    |                        |                        |                              |                        |                       |            |

# Rohdaten des Versuchs VB042

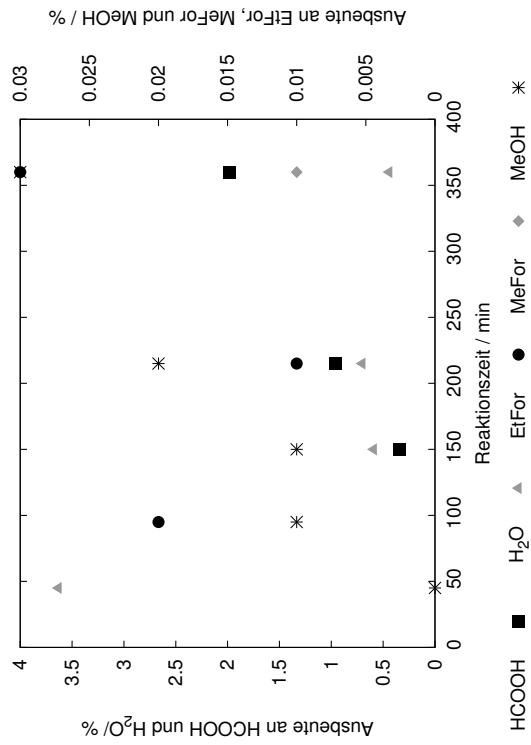


| Zeit / min  | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|---|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 45  | –                      | 0.00                   | 4.14                         | –                      | 0.00                  | 4.14       |
| 110   | –                      | –                      | 3.26                         | –                      | 0.00                  | 3.26       |
| 160   | 0.07                   | 0.00                   | 8.63                         | –                      | 0.00                  | 8.70       |
| 260   | 0.14                   | –                      | 0.98                         | –                      | 0.00                  | 1.12       |
| 330   | 0.22                   | –                      | 2.24                         | –                      | 0.00                  | 2.46       |
| Anfangskonzentration an Wasser: 0.034 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                        |                        |                              |                        |                       |            |
| Gasmessung: Keine Gasprobenahme.                                    |                        |                        |                              |                        |                       |            |

# Rohdaten des Versuchs VB043

[illegible]

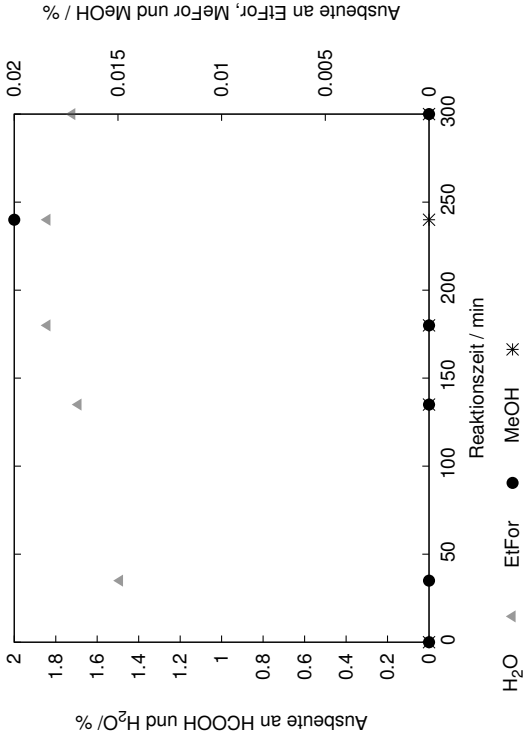
# Rohdaten des Versuchs VB044



| Zeit<br>/ min | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{EtFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeOH}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|
| 45            | –                         | –                         | 3.63                            | –                         | 0.00                     | 3.63          |
| 95            | –                         | 0.02                      | –                               | –                         | 0.01                     | –             |
| 150           | 0.34                      | –                         | 0.59                            | –                         | 0.01                     | 0.94          |
| 215           | 0.96                      | 0.01                      | 0.70                            | –                         | 0.02                     | 1.68          |
| 360           | 1.98                      | 0.03                      | 0.44                            | 0.01                      | 0.03                     | 2.49          |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.019 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

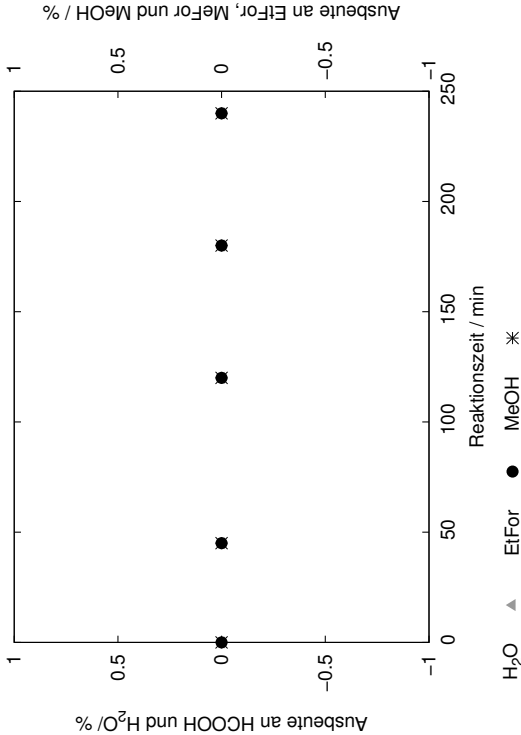
Rohdaten des Versuchs VB045



| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | -                      | 0                      | 0                               | -                      | 0                     | 0          |
| 35         | -                      | 0                      | 1.49                            | -                      | -                     | 1.49       |
| 135        | -                      | 0                      | 1.69                            | -                      | 0.00                  | 1.69       |
| 180        | -                      | 0                      | 1.84                            | -                      | 0.00                  | 1.84       |
| 240        | -                      | 0.02                   | 1.84                            | -                      | 0.00                  | 1.86       |
| 300        | -                      | 0.00                   | 1.72                            | -                      | 0.00                  | 1.73       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.020  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

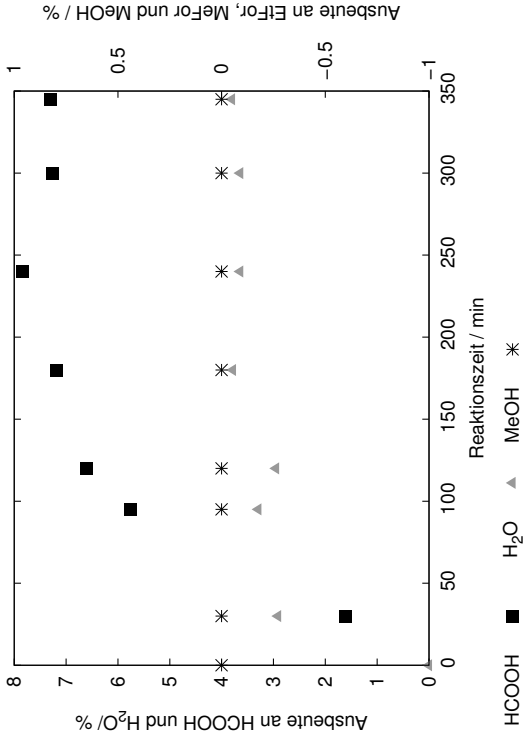
Rohdaten des Versuchs VB046



| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | -                      | 0                      | 0                               | -                      | 0                     | 0          |
| 45         | -                      | 0                      | 0                               | -                      | 0                     | 0          |
| 120        | -                      | 0.00                   | 0                               | -                      | 0.00                  | 0.00       |
| 180        | -                      | 0.00                   | 0                               | -                      | 0.00                  | 0.00       |
| 240        | -                      | 0.00                   | 0                               | -                      | 0.00                  | 0.00       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.036  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

Rohdaten des Versuchs VB047

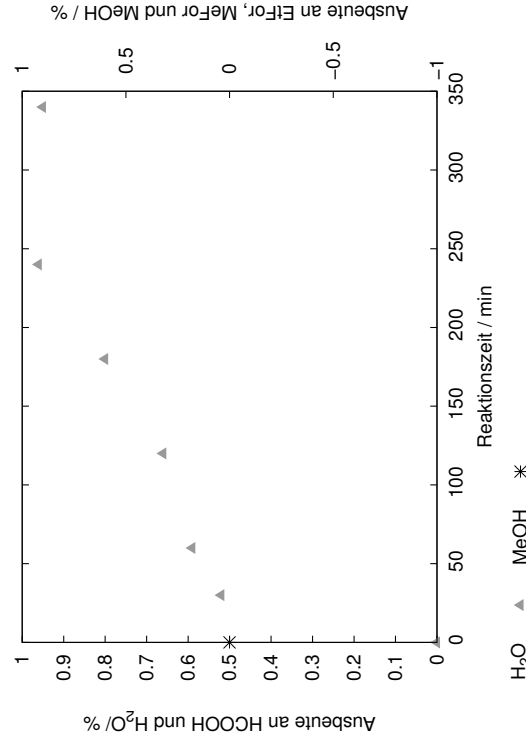


| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | —                      | —                      | 0                               | —                      | 0                     | 0          |
| 30         | 1.62                   | —                      | 2.91                            | —                      | 0                     | 4.53       |
| 95         | 5.76                   | —                      | 3.29                            | —                      | 0                     | 9.06       |
| 120        | 6.61                   | —                      | 2.95                            | —                      | 0                     | 9.55       |
| 180        | 7.19                   | —                      | 3.78                            | —                      | 0                     | 10.96      |
| 240        | 7.85                   | —                      | 3.64                            | —                      | 0                     | 11.49      |
| 300        | 7.26                   | —                      | 3.64                            | —                      | 0                     | 10.90      |
| 345        | 7.30                   | —                      | 3.80                            | —                      | 0                     | 11.10      |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.016  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

Rohdaten des Versuchs VB048

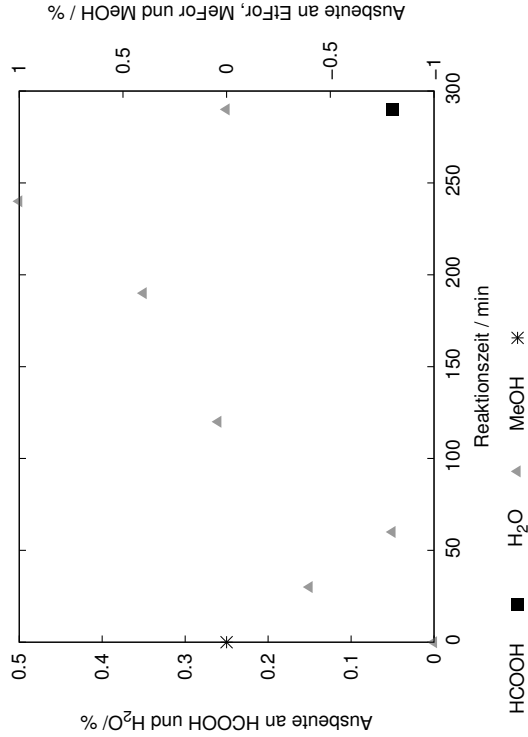


| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | —                      | —                      | 0                               | —                      | 0                     | 0          |
| 30         | —                      | —                      | 0.52                            | —                      | —                     | 0.52       |
| 60         | —                      | —                      | 0.59                            | —                      | —                     | 0.59       |
| 120        | —                      | —                      | 0.66                            | —                      | —                     | 0.66       |
| 180        | —                      | —                      | 0.80                            | —                      | —                     | 0.80       |
| 240        | —                      | —                      | 0.96                            | —                      | —                     | 0.96       |
| 340        | —                      | —                      | 0.95                            | —                      | —                     | 0.95       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.008  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

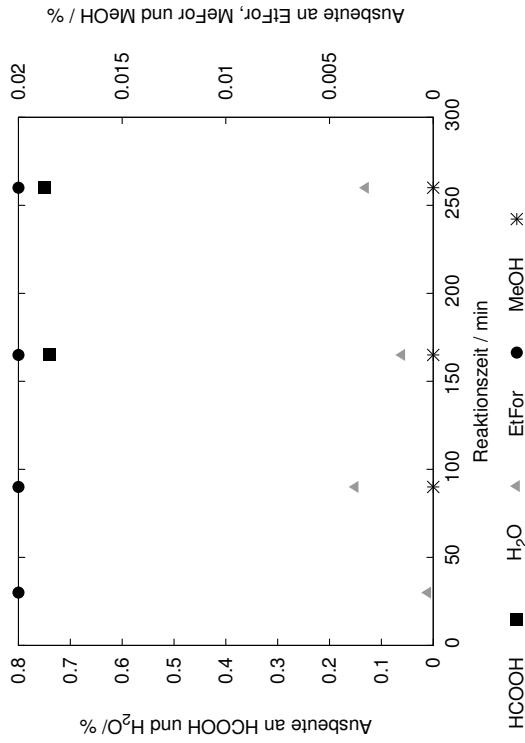
Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

# Rohdaten des Versuchs VB049



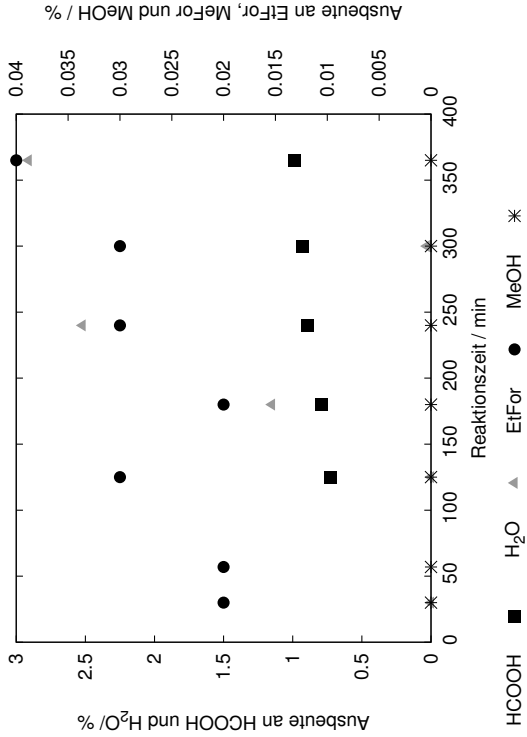
| Zeit / min  | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|---|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0   | -                      | -                      | 0                            | -                      | 0                     | 0          |
| 30  | -                      | -                      | 0.15                         | -                      | -                     | 0.15       |
| 60  | -                      | -                      | 0.05                         | -                      | -                     | 0.05       |
| 120   | -                      | -                      | 0.26                         | -                      | -                     | 0.26       |
| 190   | -                      | -                      | 0.35                         | -                      | -                     | 0.35       |
| 240   | -                      | -                      | 0.50                         | -                      | -                     | 0.50       |
| 290   | 0.05                   | -                      | 0.25                         | -                      | -                     | 0.30       |
| Anfangskonzentration an Wasser: 0.012 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                        |                        |                              |                        |                       |            |
| Gasmessung: Keine Gasprobenahme.                                    |                        |                        |                              |                        |                       |            |

# Rohdaten des Versuchs VB050



| Zeit / min   | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|--|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 30   | -                      | 0.02                   | 0.01                         | -                      | -                     | 0.03       |
| 90   | -                      | 0.02                   | 0.15                         | -                      | 0.00                  | 0.17       |
| 165  | 0.74                   | 0.02                   | 0.06                         | -                      | 0.00                  | 0.82       |
| 260  | 0.75                   | 0.02                   | 0.13                         | -                      | 0.00                  | 0.90       |
| Anfangskonzentration an Wasser: -0.002 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                        |                        |                              |                        |                       |            |
| Gasmessung: Keine Gasprobenahme.                                     |                        |                        |                              |                        |                       |            |

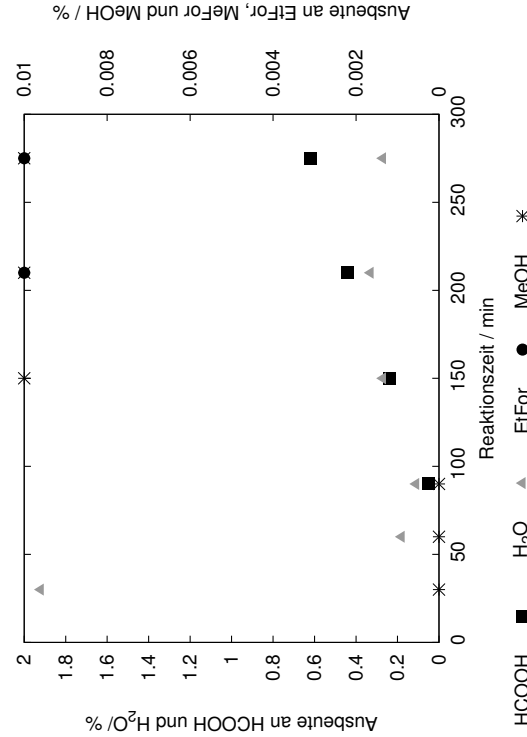
Rohdaten des Versuchs VB051



| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|-----------------------|------------|
| 30         | -                      | 0.02                   | 0                               | 0.00                  | 0.02       |
| 57         | -                      | 0.02                   | -                               | 0.00                  | 0.02       |
| 125        | 0.73                   | 0.03                   | 0                               | 0.00                  | 0.76       |
| 180        | 0.79                   | 0.02                   | 1.15                            | 0.00                  | 1.97       |
| 240        | 0.89                   | 0.03                   | 2.52                            | 0.00                  | 3.45       |
| 300        | 0.93                   | 0.03                   | 0.03                            | 0.00                  | 0.99       |
| 365        | 0.99                   | 0.04                   | 2.91                            | 0.00                  | 3.93       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.070  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

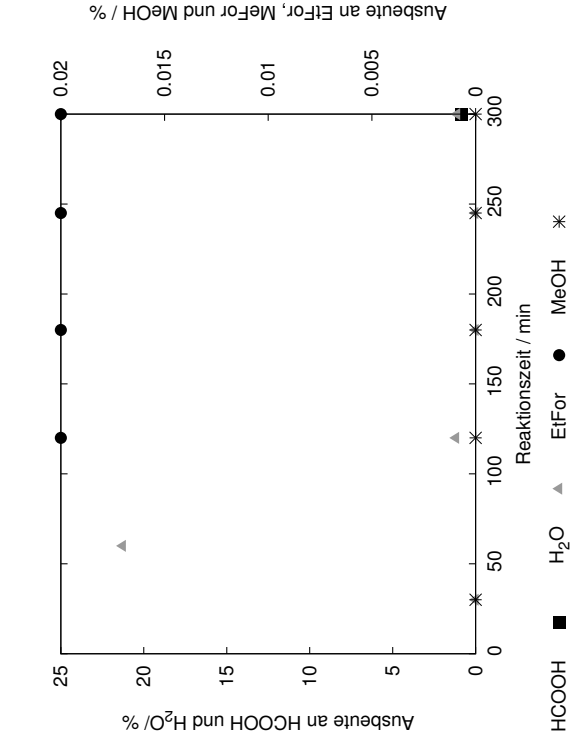
Rohdaten des Versuchs VB052



| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|-----------------------|------------|
| 30         | -                      | -                      | 1.92                            | 0.00                  | 1.91       |
| 60         | -                      | -                      | 0.18                            | 0.00                  | 0.18       |
| 90         | 0.05                   | -                      | 0.11                            | 0.00                  | 0.16       |
| 150        | 0.24                   | -                      | 0.27                            | 0.01                  | 0.52       |
| 210        | 0.44                   | 0.01                   | 0.33                            | 0.01                  | 0.79       |
| 275        | 0.62                   | 0.01                   | 0.27                            | 0.01                  | 0.91       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.009  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

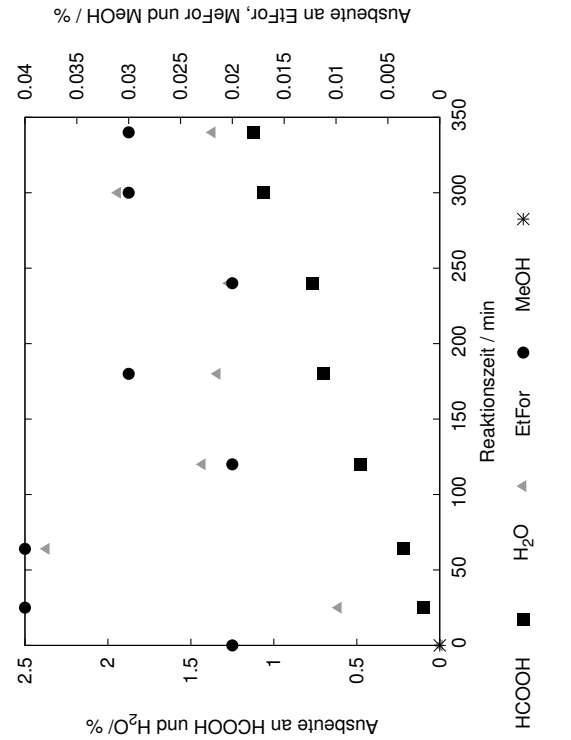
Rohdaten des Versuchs VB053



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 30         | -                      | -                      | 0                            | -                      | 0.00                  | 0.00       |
| 60         | -                      | -                      | 21.26                        | -                      | -                     | 21.26      |
| 120        | -                      | 0.02                   | 1.18                         | -                      | 0.00                  | 1.20       |
| 180        | -                      | 0.02                   | 0                            | -                      | 0.00                  | 0.02       |
| 245        | -                      | 0.02                   | 0.02                         | -                      | 0.00                  | 0.04       |
| 300        | 0.87                   | 0.02                   | 1.11                         | -                      | 0.00                  | 2.01       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.067  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

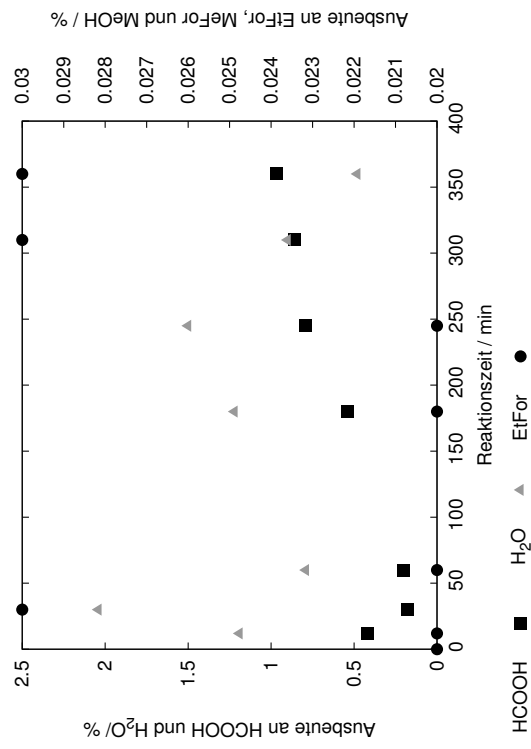
Rohdaten des Versuchs VB054



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | -                      | 0.02                   | 0                            | -                      | 0.00                  | 0.02       |
| 25         | 0.10                   | 0.04                   | 0.61                         | -                      | -                     | 0.76       |
| 64         | 0.22                   | 0.04                   | 2.37                         | -                      | -                     | 2.63       |
| 120        | 0.48                   | 0.02                   | 1.43                         | -                      | -                     | 1.94       |
| 180        | 0.70                   | 0.03                   | 1.34                         | -                      | -                     | 2.06       |
| 240        | 0.77                   | 0.02                   | 1.27                         | -                      | -                     | 2.07       |
| 300        | 1.06                   | 0.03                   | 1.94                         | -                      | -                     | 3.03       |
| 340        | 1.12                   | 0.03                   | 1.37                         | -                      | -                     | 2.52       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.017  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

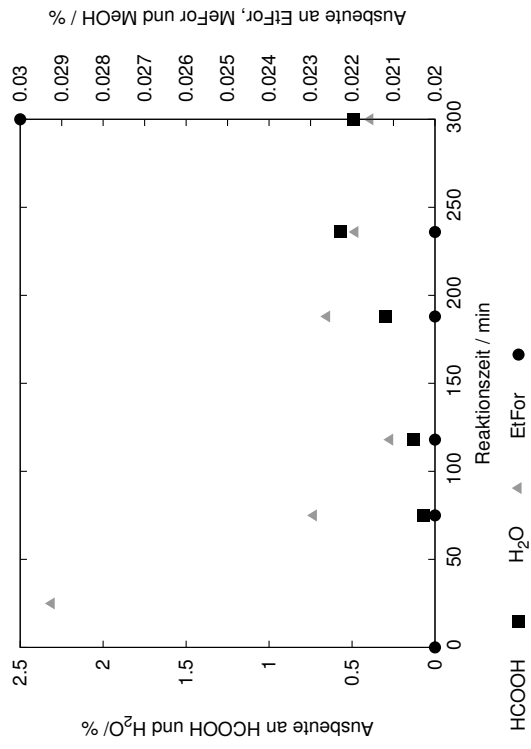
# Rohdaten des Versuchs VB055



| Zeit<br>/ min | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{EtFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeOH}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|--------------------------|---------------|
| 0             | —                         | 0.02                      | 0                               | —                        | 0.02          |
| 30            | 0.18                      | 0.03                      | 2.04                            | —                        | 2.25          |
| 60            | 0.20                      | 0.02                      | 0.79                            | —                        | 1.01          |
| 12            | 0.42                      | 0.02                      | 1.19                            | —                        | 1.64          |
| 180           | 0.54                      | 0.02                      | 1.22                            | —                        | 1.78          |
| 245           | 0.79                      | 0.02                      | 1.50                            | —                        | 2.31          |
| 310           | 0.86                      | 0.03                      | 0.90                            | —                        | 1.78          |
| 360           | 0.97                      | 0.03                      | 0.48                            | —                        | 1.47          |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.015 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

# Rohdaten des Versuchs VB056

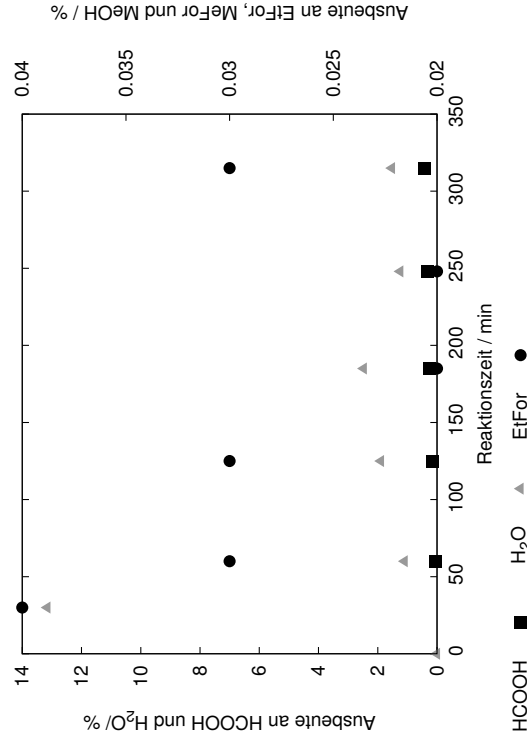


| Zeit<br>/ min | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{EtFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeOH}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|
| 0             | —                         | 0.02                      | 0                               | —                         | —                        | 0.02          |
| 25            | —                         | —                         | 2.31                            | —                         | —                        | 2.31          |
| 75            | 0.07                      | 0.02                      | 0.73                            | —                         | —                        | 0.83          |
| 118           | 0.13                      | 0.02                      | 0.27                            | —                         | —                        | 0.43          |
| 188           | 0.30                      | 0.02                      | 0.65                            | —                         | —                        | 0.97          |
| 236           | 0.57                      | 0.02                      | 0.48                            | —                         | —                        | 1.08          |
| 300           | 0.49                      | 0.03                      | 0.39                            | —                         | —                        | 0.90          |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.019  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

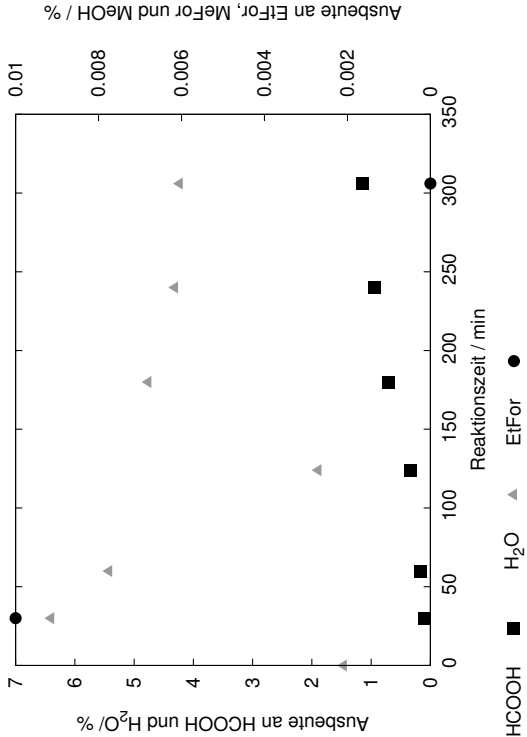


Rohdaten des Versuchs VB057



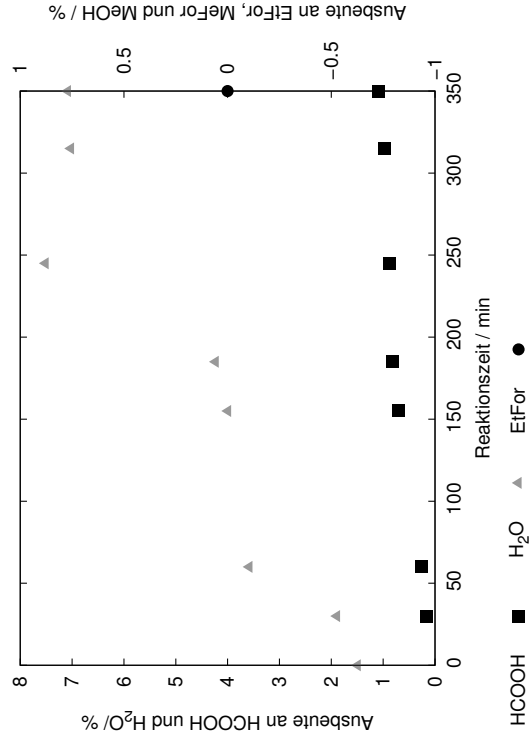
| Zeit / min  | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|---|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0   | –                      | –                      | 0                               | –                      | –                     | 0          |
| 30  | –                      | 0.04                   | 13.15                           | –                      | –                     | 13.19      |
| 60  | 0.07                   | 0.03                   | 1.09                            | –                      | –                     | 1.19       |
| 125   | 0.14                   | 0.03                   | 1.89                            | –                      | –                     | 2.05       |
| 185   | 0.25                   | 0.02                   | 2.47                            | –                      | –                     | 2.74       |
| 248   | 0.32                   | 0.02                   | 1.24                            | –                      | –                     | 1.57       |
| 315   | 0.43                   | 0.03                   | 1.52                            | –                      | –                     | 1.98       |
| Anfangskonzentration an Wasser: 0.018 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                        |                        |                                 |                        |                       |            |
| Gasmessung: Keine Gasprobenahme.                                    |                        |                        |                                 |                        |                       |            |

Rohdaten des Versuchs VB058



| Zeit / min  | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|---|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0   | –                      | –                      | 1.46                            | –                      | –                     | 1.46       |
| 30  | 0.10                   | 0.01                   | 6.40                            | –                      | –                     | 6.51       |
| 60  | 0.17                   | –                      | 5.42                            | –                      | –                     | 5.58       |
| 124   | 0.33                   | –                      | 1.89                            | –                      | –                     | 2.21       |
| 180   | 0.71                   | –                      | 4.76                            | –                      | –                     | 5.46       |
| 240   | 0.95                   | –                      | 4.31                            | –                      | –                     | 5.26       |
| 306   | 1.14                   | 0.00                   | 4.23                            | –                      | –                     | 5.37       |
| Anfangskonzentration an Wasser: 0.020 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                        |                        |                                 |                        |                       |            |
| Gasmessung: Keine Gasprobenahme.                                    |                        |                        |                                 |                        |                       |            |

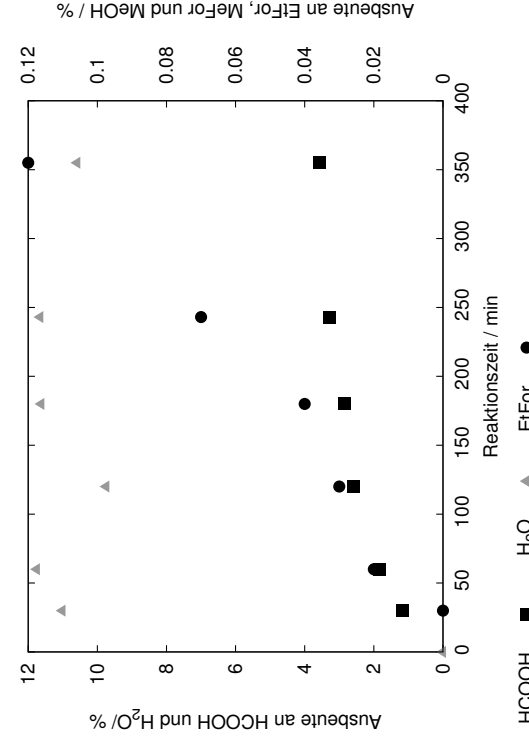
Rohdaten des Versuchs VB059



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | –                      | –                      | 1.49                         | –                      | –                     | 1.48       |
| 30         | 0.17                   | –                      | 1.89                         | –                      | –                     | 2.05       |
| 60         | 0.26                   | –                      | 3.58                         | –                      | –                     | 3.84       |
| 155        | 0.71                   | –                      | 3.99                         | –                      | –                     | 4.70       |
| 185        | 0.81                   | –                      | 4.23                         | –                      | –                     | 5.04       |
| 245        | 0.88                   | –                      | 7.51                         | –                      | –                     | 8.39       |
| 315        | 0.97                   | –                      | 7.02                         | –                      | –                     | 7.98       |
| 350        | 1.09                   | 0.00                   | 7.08                         | –                      | –                     | 8.17       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.021  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

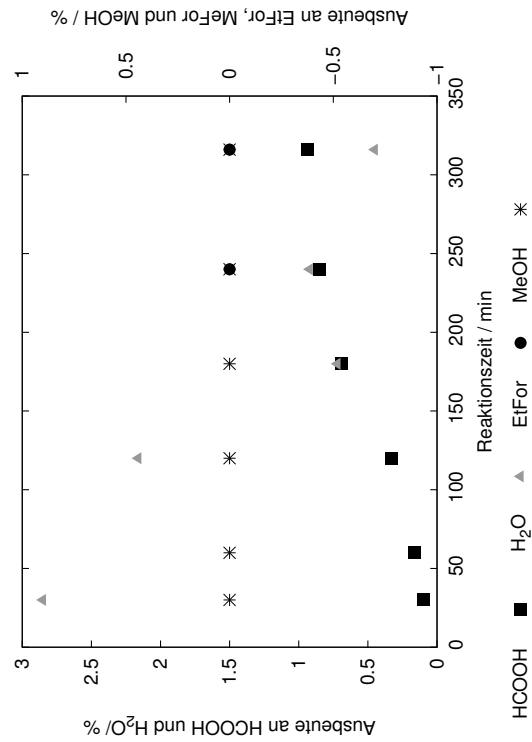
Rohdaten des Versuchs VB060



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | –                      | –                      | 0                            | –                      | –                     | 0          |
| 30         | 1.17                   | 0                      | 11.01                        | –                      | –                     | 12.17      |
| 60         | 1.84                   | 0.02                   | 11.75                        | –                      | –                     | 13.61      |
| 120        | 2.59                   | 0.03                   | 9.74                         | –                      | –                     | 12.35      |
| 180        | 2.84                   | 0.04                   | 11.62                        | –                      | –                     | 14.50      |
| 243        | 3.29                   | 0.07                   | 11.65                        | –                      | –                     | 15.01      |
| 355        | 3.56                   | 0.12                   | 10.58                        | –                      | –                     | 14.26      |

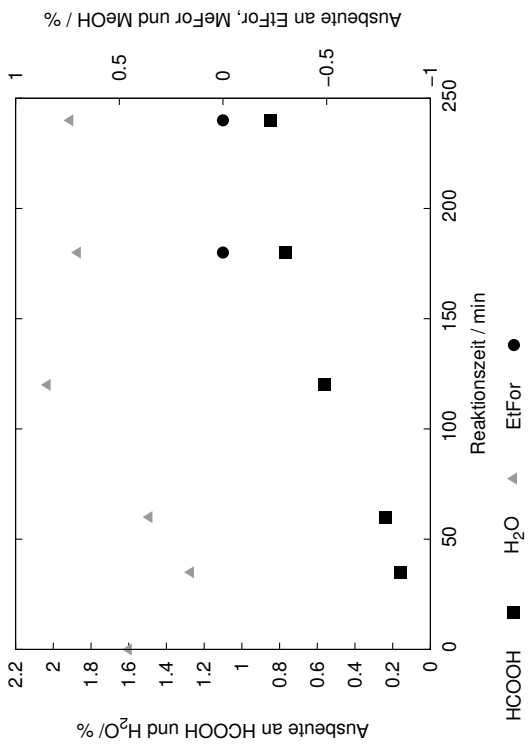
Anfangskonzentration an Wasser: 0.020  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung:  $S_{\text{CO}} = 1.39\%$ , kein Methan detektiert.

Rohdaten des Versuchs VB061



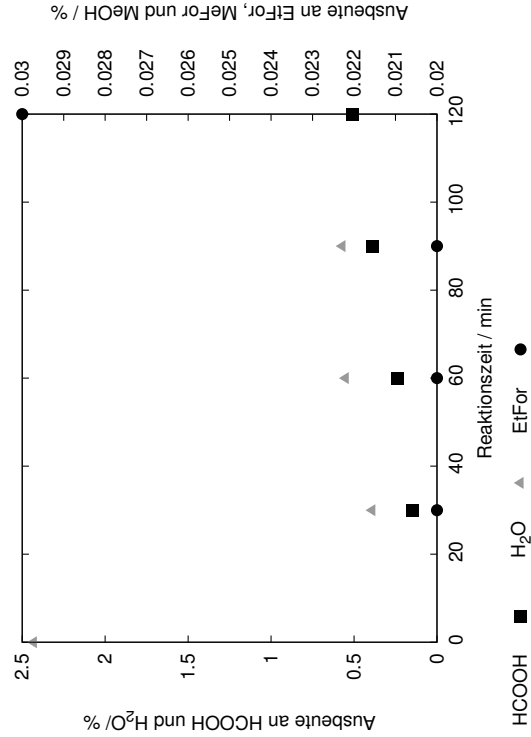
| Zeit / min  | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|---|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 30  | 0.10                   | -                      | 2.85                         | -                      | 0.00                  | 2.94       |
| 60  | 0.16                   | -                      | -                            | -                      | 0.00                  | 0.07       |
| 120   | 0.33                   | -                      | 2.16                         | -                      | 0.00                  | 2.49       |
| 180   | 0.69                   | -                      | 0.72                         | -                      | 0.00                  | 1.42       |
| 240   | 0.85                   | 0.00                   | 0.92                         | -                      | 0.00                  | 1.77       |
| 316   | 0.94                   | 0.00                   | 0.45                         | -                      | 0.00                  | 1.40       |
| Anfangskonzentration an Wasser: $0.019 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                        |                        |                              |                        |                       |            |
| Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.  |                        |                        |                              |                        |                       |            |

Rohdaten des Versuchs VB062



| Zeit / min  | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|---|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0   | -                      | -                      | 1.60                         | -                      | -                     | 1.60       |
| 35  | 0.16                   | -                      | 1.27                         | -                      | -                     | 1.42       |
| 60  | 0.24                   | -                      | 1.49                         | -                      | -                     | 1.73       |
| 120   | 0.56                   | -                      | 2.03                         | -                      | -                     | 2.59       |
| 180   | 0.77                   | 0.00                   | 1.87                         | -                      | -                     | 2.64       |
| 240   | 0.85                   | 0.00                   | 1.91                         | -                      | -                     | 2.76       |
| Anfangskonzentration an Wasser: $0.023 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                        |                        |                              |                        |                       |            |
| Gasmessung: Keine Gasprobenahme.                                    |                        |                        |                              |                        |                       |            |

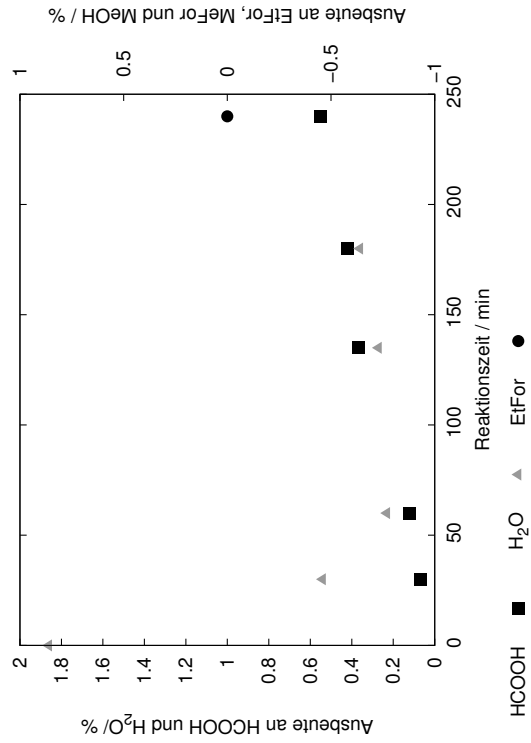
Rohdaten des Versuchs VB06:3



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | –                      | –                      | 1.54                         | –                      | –                     | 1.54       |
| 30         | 0.15                   | –                      | 1.29                         | –                      | –                     | 1.43       |
| 60         | 0.24                   | –                      | 1.44                         | –                      | –                     | 1.68       |
| 90         | 0.39                   | –                      | 1.46                         | –                      | –                     | 1.85       |
| 120        | 0.51                   | –                      | –                            | –                      | –                     | 0.51       |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.023 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

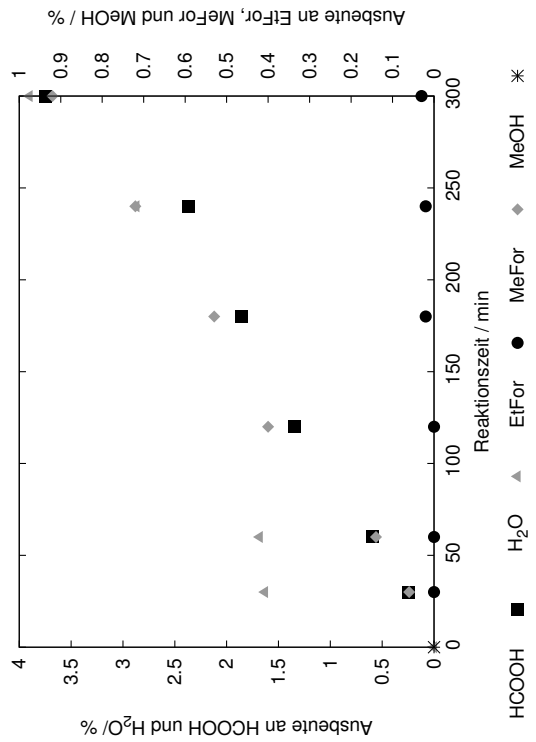
Rohdaten des Versuchs VB06:4



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | –                      | –                      | 1.86                         | –                      | –                     | 1.86       |
| 30         | 0.07                   | –                      | 0.54                         | –                      | –                     | 0.60       |
| 60         | 0.12                   | –                      | 0.23                         | –                      | –                     | 0.35       |
| 135        | 0.37                   | –                      | 0.27                         | –                      | –                     | 0.63       |
| 180        | 0.42                   | –                      | 0.36                         | –                      | –                     | 0.77       |
| 240        | 0.55                   | 0.00                   | –                            | –                      | –                     | 0.55       |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.020 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

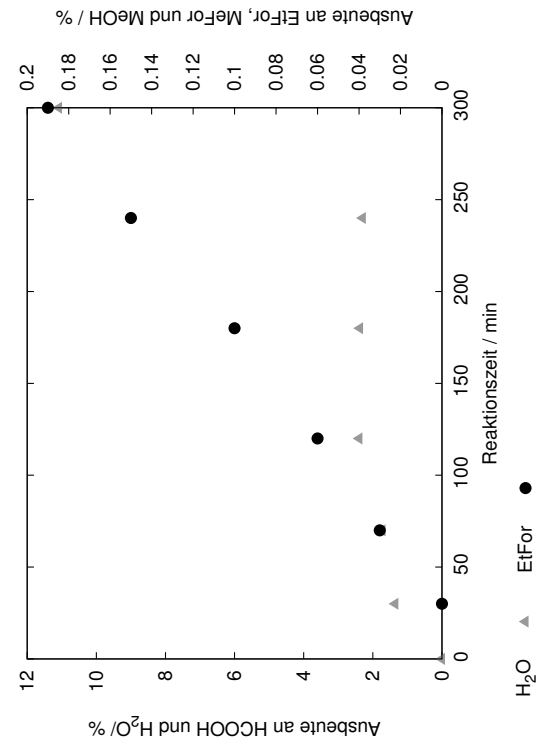
### Rohdaten des Versuchs VB065



| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | —                      | —                      | 0                               | —                      | 0                     | 0          |
| 30         | 0.25                   | 0                      | 1.63                            | 0.06                   | —                     | 1.94       |
| 60         | 0.59                   | 0                      | 1.68                            | 0.14                   | —                     | 2.42       |
| 120        | 1.35                   | 0.00                   | —                               | 0.40                   | —                     | 1.74       |
| 180        | 1.86                   | 0.02                   | —                               | 0.53                   | —                     | 2.41       |
| 240        | 2.37                   | 0.02                   | 2.87                            | 0.72                   | —                     | 5.98       |
| 300        | 3.75                   | 0.03                   | 3.90                            | 0.92                   | —                     | 8.60       |
| 360        | —                      | —                      | —                               | —                      | —                     | 0          |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.015  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

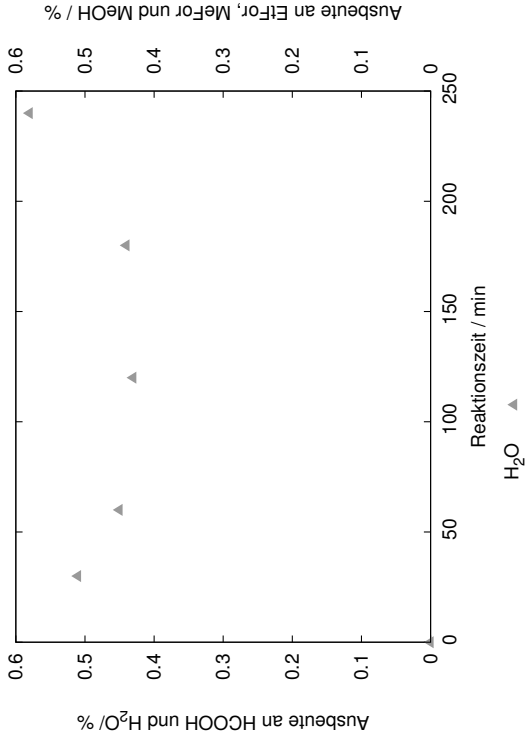
### Rohdaten des Versuchs VB066



| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | —                      | —                      | 0                               | —                      | —                     | 0          |
| 30         | —                      | 0.00                   | 1.35                            | —                      | —                     | 1.35       |
| 70         | —                      | 0.03                   | 1.72                            | —                      | —                     | 1.74       |
| 120        | —                      | 0.06                   | 2.39                            | —                      | —                     | 2.45       |
| 180        | —                      | 0.10                   | 2.37                            | —                      | —                     | 2.47       |
| 240        | —                      | 0.15                   | 2.29                            | —                      | —                     | 2.44       |
| 300        | —                      | 0.19                   | 11.08                           | —                      | —                     | 11.27      |

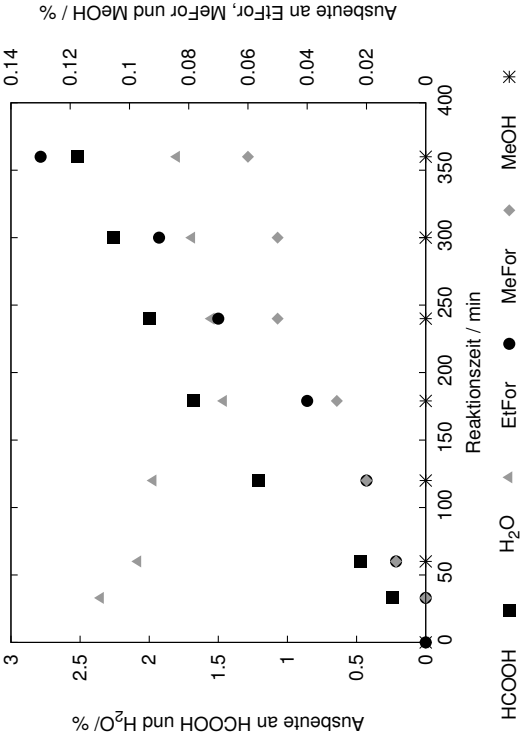
Anfangskonzentration an Wasser: 0.010  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, S<sub>CH<sub>4</sub></sub> = 2.40 %.

Rohdaten des Versuchs VB067



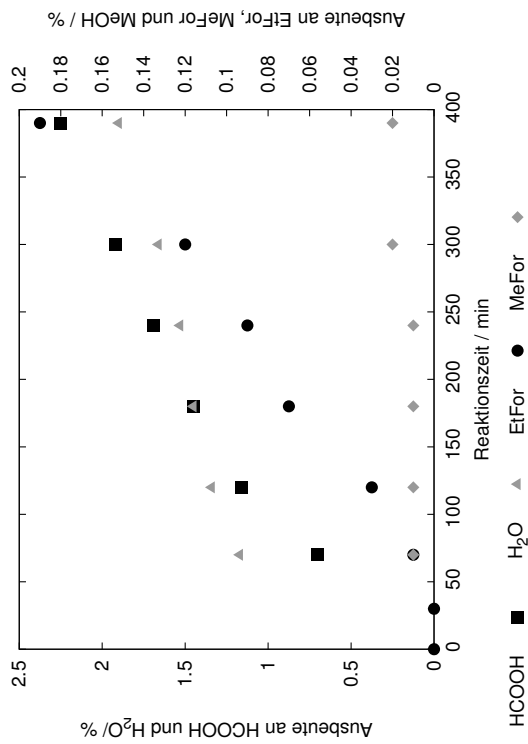
Anfangskonzentration an Wasser: 0.013  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

Rohdaten des Versuchs VB068



Anfangskonzentration an Wasser: 0.012  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

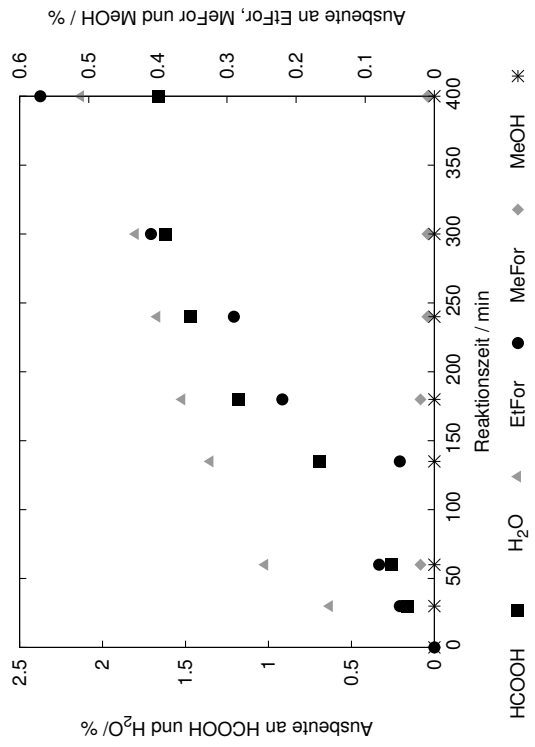
## Rohdaten des Versuchs VB069



| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | –                      | 0                      | 0                               | –                      | –                     | 0          |
| 30         | –                      | 0                      | 0                               | –                      | –                     | 0          |
| 70         | 0.70                   | 0.01                   | 1.17                            | 0.01                   | –                     | 1.89       |
| 120        | 1.16                   | 0.03                   | 1.34                            | 0.01                   | –                     | 2.53       |
| 180        | 1.45                   | 0.07                   | 1.45                            | 0.01                   | –                     | 2.97       |
| 240        | 1.69                   | 0.09                   | 1.53                            | 0.01                   | –                     | 3.32       |
| 300        | 1.92                   | 0.12                   | 1.66                            | 0.02                   | –                     | 3.73       |
| 390        | 2.25                   | 0.19                   | 1.90                            | 0.02                   | –                     | 4.36       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.013  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

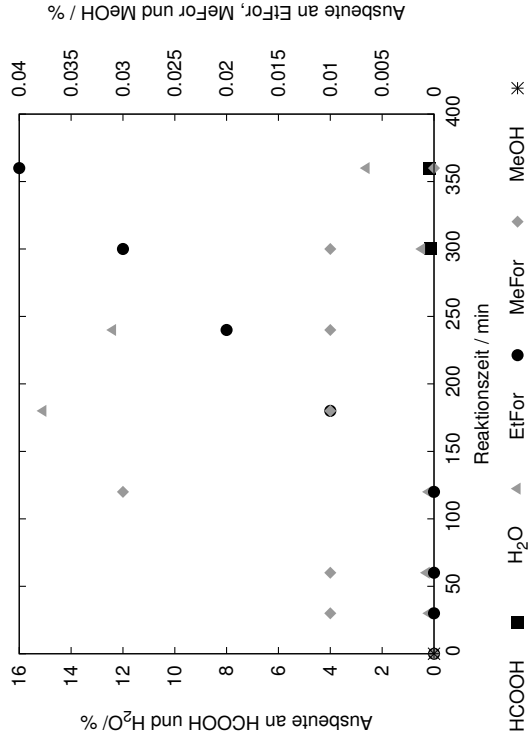
## Rohdaten des Versuchs VB070



| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | –                      | 0                      | 0                               | –                      | 0                     | 0          |
| 30         | 0.16                   | 0.05                   | 0.63                            | –                      | 0.00                  | 0.83       |
| 60         | 0.26                   | 0.08                   | 1.02                            | 0.02                   | 0.00                  | 1.37       |
| 135        | 0.69                   | 0.05                   | 1.35                            | –                      | 0.00                  | 2.08       |
| 180        | 1.18                   | 0.22                   | 1.52                            | 0.02                   | 0.00                  | 2.95       |
| 240        | 1.47                   | 0.29                   | 1.67                            | 0.01                   | 0.00                  | 3.44       |
| 300        | 1.62                   | 0.41                   | 1.80                            | 0.01                   | 0.00                  | 3.85       |
| 400        | 1.66                   | 0.57                   | 2.13                            | 0.01                   | 0.00                  | 4.37       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.009  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

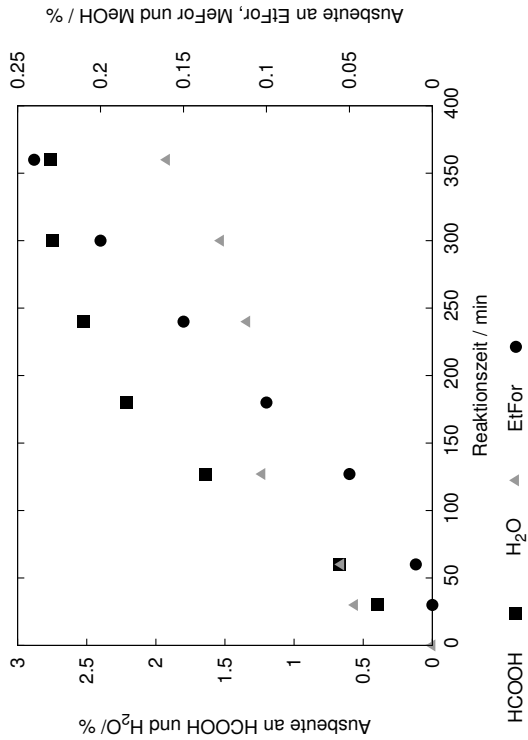
Rohdaten des Versuchs VB071



| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | —                      | 0                      | 0                               | 0                      | 0                     | 0          |
| 30         | —                      | 0                      | 0.19                            | 0.01                   | —                     | 0.19       |
| 60         | —                      | 0                      | 0.28                            | 0.01                   | —                     | 0.29       |
| 120        | —                      | 0.00                   | 0.20                            | 0.03                   | —                     | 0.24       |
| 180        | —                      | 0.01                   | 15.07                           | 0.01                   | —                     | 15.09      |
| 240        | —                      | 0.02                   | 12.38                           | 0.01                   | —                     | 12.41      |
| 300        | 0.15                   | 0.03                   | 0.46                            | 0.01                   | —                     | 0.65       |
| 360        | 0.19                   | 0.04                   | 2.60                            | 0.00                   | —                     | 2.83       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.013  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

Rohdaten des Versuchs VB072

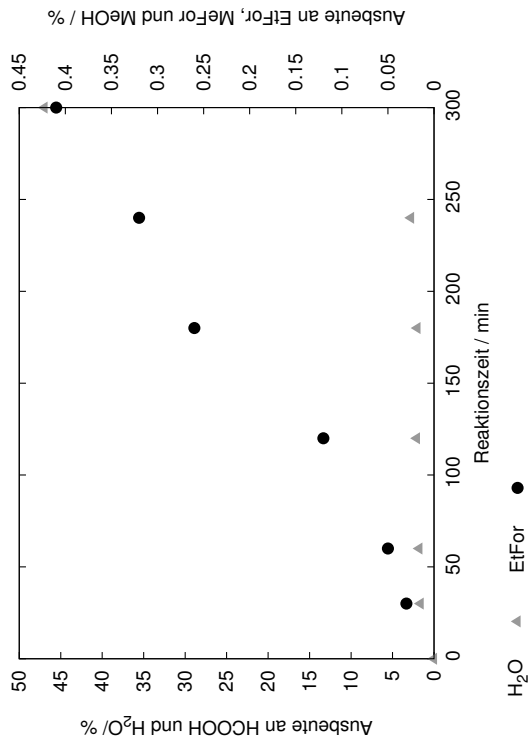


| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | —                      | —                      | 0                               | —                      | —                     | 0          |
| 30         | 0.40                   | 0.00                   | 0.56                            | —                      | —                     | 0.97       |
| 60         | 0.67                   | 0.01                   | 0.66                            | —                      | —                     | 1.34       |
| 127        | 1.64                   | 0.05                   | 1.23                            | —                      | —                     | 2.92       |
| 180        | 2.21                   | 0.10                   | —                               | —                      | —                     | 2.31       |
| 240        | 2.52                   | 0.15                   | 1.34                            | —                      | —                     | 4.01       |
| 300        | 2.75                   | 0.20                   | 1.53                            | —                      | —                     | 4.48       |
| 360        | 2.76                   | 0.24                   | 1.92                            | —                      | —                     | 4.92       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.010  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

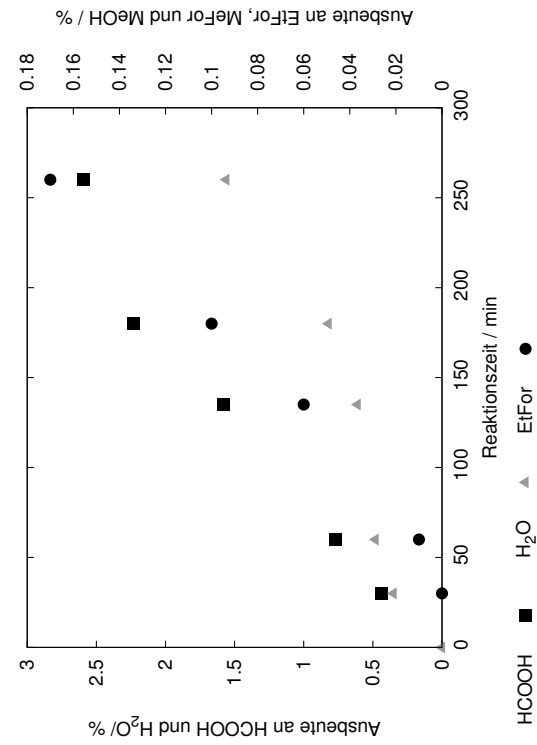


Rohdaten des Versuchs VB073



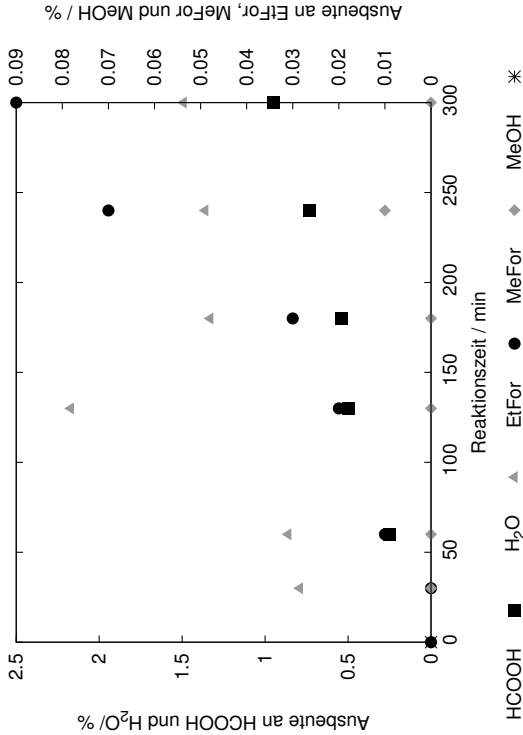
| Zeit / min   | $Y_{HCOOH}$ / % | $Y_{EtFor}$ / % | $Y_{H_2O}$ / % | $Y_{MeFor}$ / % | $Y_{MeOH}$ / % | Umsatz / % |
|--|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|------------|
| 0  | -               | -               | 0              | -               | -              | 0          |
| 30   | -               | 0.03            | 1.61           | -               | -              | 1.64       |
| 60   | -               | 0.05            | 1.76           | -               | -              | 1.81       |
| 120  | -               | 0.12            | 2.06           | -               | -              | 2.19       |
| 180  | -               | 0.26            | 1.99           | -               | -              | 2.25       |
| 240  | -               | 0.32            | 2.76           | -               | -              | 3.08       |
| 300  | -               | 0.41            | 46.95          | -               | -              | 47.36      |
| Anfangskonzentration an Wasser: 0.011 $\frac{mol}{l}$          |                 |                 |                |                 |                |            |
| Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, $S_{CO} = 0.30\%$ . |                 |                 |                |                 |                |            |

Rohdaten des Versuchs VB074



| Zeit / min   | $Y_{HCOOH}$ / % | $Y_{EtFor}$ / % | $Y_{H_2O}$ / % | $Y_{MeFor}$ / % | $Y_{MeOH}$ / % | Umsatz / % |
|--|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|------------|
| 0  | -               | -               | 0              | -               | -              | 0          |
| 30   | 0.44            | 0.00            | 0.35           | -               | -              | 0.80       |
| 60   | 0.77            | 0.01            | 0.48           | -               | -              | 1.27       |
| 135  | 1.58            | 0.06            | 0.61           | -               | -              | 2.25       |
| 180  | 2.23            | 0.10            | 0.82           | -               | -              | 3.15       |
| 260  | 2.59            | 0.17            | 1.56           | -               | -              | 4.32       |
| Anfangskonzentration an Wasser: 0.053 $\frac{mol}{l}$              |                 |                 |                |                 |                |            |
| Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert. |                 |                 |                |                 |                |            |

Rohdaten des Versuchs VB075



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | –                      | 0                      | 0                            | –                      | 0                     | 0          |
| 30         | –                      | 0.00                   | 0.79                         | 0                      | –                     | 0.79       |
| 60         | 0.25                   | 0.01                   | 0.86                         | 0.00                   | –                     | 1.12       |
| 130        | 0.50                   | 0.02                   | 2.17                         | 0.00                   | –                     | 2.70       |
| 180        | 0.54                   | 0.03                   | 1.33                         | 0.00                   | –                     | 1.91       |
| 240        | 0.73                   | 0.07                   | 1.36                         | 0.01                   | –                     | 2.17       |
| 300        | 0.95                   | 0.09                   | 1.49                         | 0.00                   | –                     | 2.52       |

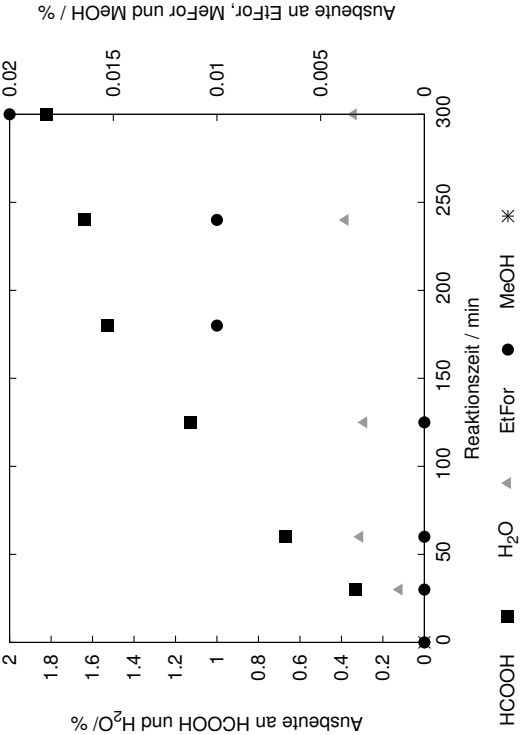
Anfangskonzentration an Wasser:

0.013  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gasmessung:

Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

Rohdaten des Versuchs VB076



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | –                      | 0                      | 0                            | –                      | 0                     | 0          |
| 30         | 0.33                   | 0.00                   | 0.12                         | –                      | –                     | 0.45       |
| 60         | 0.67                   | 0.00                   | 0.31                         | –                      | –                     | 0.98       |
| 125        | 1.13                   | 0.00                   | 0.29                         | –                      | –                     | 1.41       |
| 180        | 1.53                   | 0.01                   | –                            | –                      | –                     | 1.53       |
| 240        | 1.64                   | 0.01                   | 0.38                         | –                      | –                     | 2.03       |
| 300        | 1.82                   | 0.02                   | 0.34                         | –                      | –                     | 2.17       |

Anfangskonzentration an Wasser:

0.011  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gasmessung:

Keine Gasprobenahme.

Rohdaten des Versuchs VB077

| Zeit / min | $Y_{H_2O}$ / % | $Y_{EtFor}$ / % | $Y_{MeFor}$ / % | $Y_{MeOH}$ / % | Umsatz / % |
|------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|------------|
| 0          | 0              | 0               | 0               | 0              | 0          |
| 30         | 0              | 0.03            | 0               | 0              | 0.03       |
| 60         | 0              | 0.06            | 0               | 0              | 0.05       |
| 150        | 0.21           | 0.29            | 0               | 0              | 0.51       |
| 180        | 0.40           | 0.34            | 0               | 0              | 0.74       |
| 240        | 0.86           | 0.44            | 0               | 0              | 1.30       |
| 300        | 1.22           | 0.53            | 0               | 0              | 1.75       |

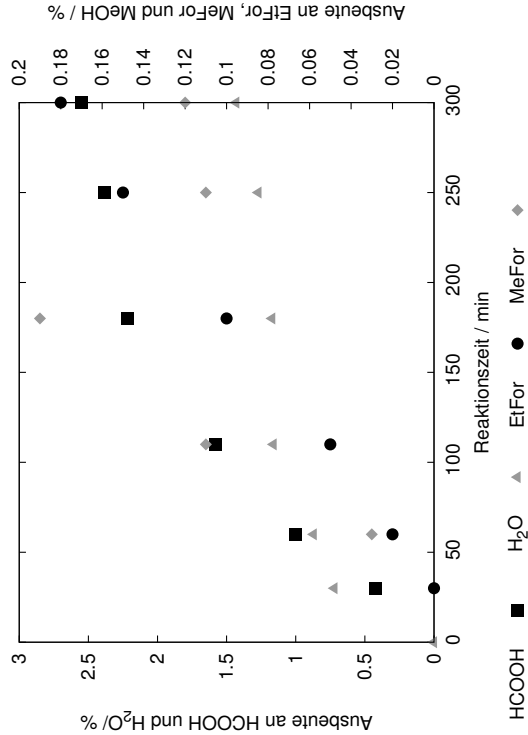
Anfangskonzentration an Wasser: 0.014  $\frac{mol}{l}$   
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

Rohdaten des Versuchs VB078

| Zeit / min | $Y_{H_2O}$ / % | $Y_{EtFor}$ / % | $Y_{MeFor}$ / % | $Y_{MeOH}$ / % | Umsatz / % |
|------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|------------|
| 0          | 0              | 0               | 0               | 0              | 0          |
| 30         | 0              | 0.02            | 0               | 0              | 1.54       |
| 60         | 0              | 0.06            | 0               | 0              | 1.39       |
| 144        | 0              | 0.20            | 0               | 0              | 1.94       |
| 180        | 0              | 0.25            | 0               | 0              | 2.19       |
| 240        | 0              | 0.35            | 0               | 0              | 2.39       |
| 300        | 0              | 0               | 0               | 0              | 0          |
| 360        | 0              | 0               | 0               | 0              | 0          |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.052  $\frac{mol}{l}$   
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

Rohdaten des Versuchs VB079

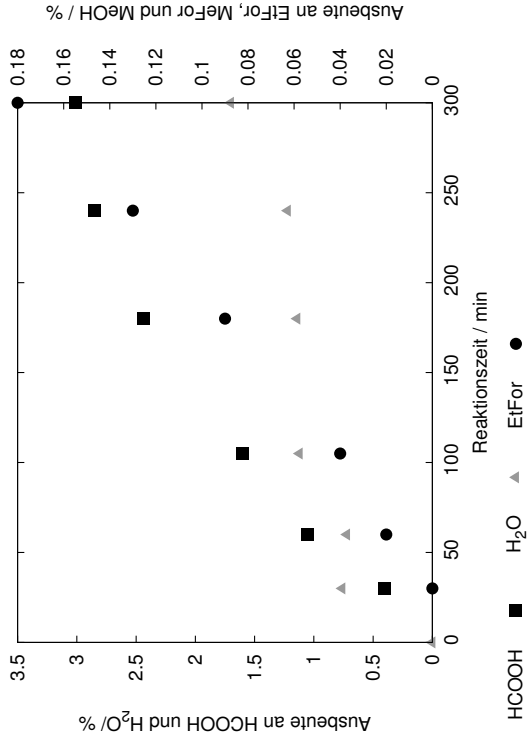


| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | -                      | -                      | 0                               | -                      | -                     | 0          |
| 30         | 0.42                   | 0.00                   | 0.72                            | -                      | -                     | 1.15       |
| 60         | 1.00                   | 0.02                   | 0.87                            | 0.03                   | -                     | 1.92       |
| 110        | 1.58                   | 0.05                   | 1.16                            | 0.11                   | -                     | 2.89       |
| 180        | 2.22                   | 0.10                   | 1.17                            | 0.19                   | -                     | 3.68       |
| 250        | 2.38                   | 0.15                   | 1.27                            | 0.11                   | -                     | 3.91       |
| 300        | 2.55                   | 0.18                   | 1.43                            | 0.12                   | -                     | 4.28       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.015  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

Rohdaten des Versuchs VB080

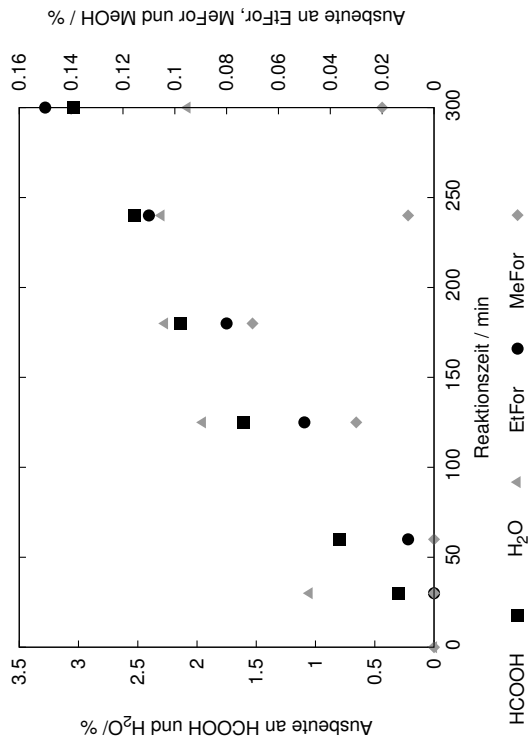


| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | -                      | -                      | 0                               | -                      | -                     | 0          |
| 30         | 0.40                   | 0.00                   | 0.76                            | -                      | -                     | 1.15       |
| 60         | 1.05                   | 0.02                   | 0.72                            | -                      | -                     | 1.78       |
| 105        | 1.60                   | 0.04                   | 1.12                            | -                      | -                     | 2.77       |
| 180        | 2.44                   | 0.09                   | 1.14                            | -                      | -                     | 3.68       |
| 240        | 2.85                   | 0.13                   | 1.22                            | -                      | -                     | 4.20       |
| 300        | 3.01                   | 0.18                   | 1.70                            | -                      | -                     | 4.89       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.063  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

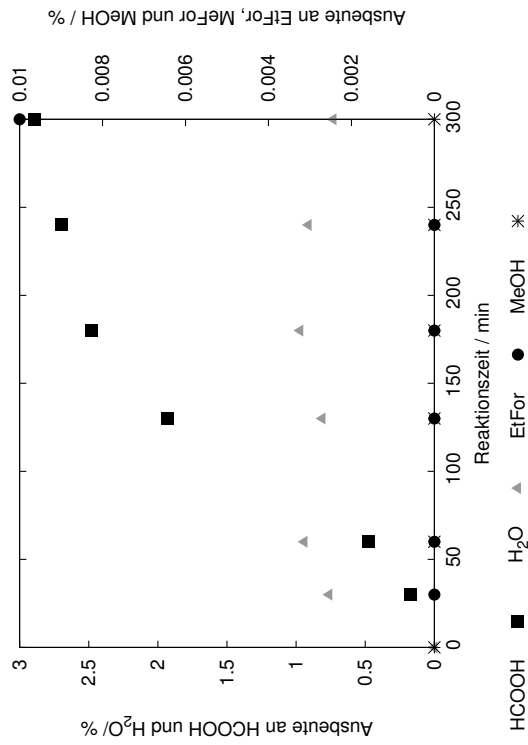
Rohdaten des Versuchs VB081



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | –                      | –                      | 0                            | 0                      | –                     | 0          |
| 30         | 0.30                   | 0                      | 1.05                         | 0                      | –                     | 1.35       |
| 60         | 0.80                   | 0.01                   | –                            | 0.00                   | –                     | 0.81       |
| 125        | 1.61                   | 0.05                   | 1.95                         | 0.03                   | –                     | 3.65       |
| 180        | 2.14                   | 0.08                   | 2.27                         | 0.07                   | –                     | 4.56       |
| 240        | 2.53                   | 0.11                   | 2.30                         | 0.01                   | –                     | 4.95       |
| 300        | 3.04                   | 0.15                   | 2.08                         | 0.02                   | –                     | 5.28       |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.279 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

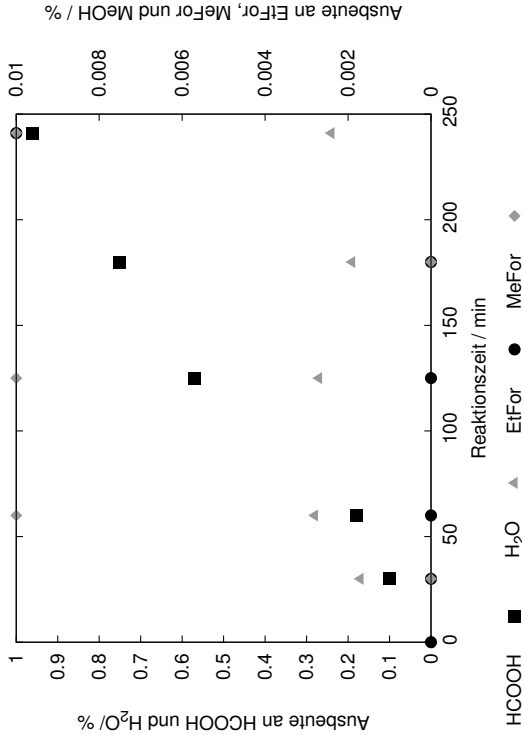
Rohdaten des Versuchs VB082



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | –                      | –                      | 0                            | –                      | 0                     | 0          |
| 30         | 0.17                   | 0                      | 0.76                         | –                      | –                     | 0.93       |
| 60         | 0.48                   | 0                      | 0.94                         | –                      | 0.00                  | 1.42       |
| 130        | 1.93                   | 0                      | 0.81                         | –                      | 0.00                  | 2.74       |
| 180        | 2.48                   | 0                      | 0.97                         | –                      | 0.00                  | 3.45       |
| 240        | 2.70                   | 0.00                   | 0.91                         | –                      | 0.00                  | 3.61       |
| 300        | 2.89                   | 0.01                   | 0.73                         | –                      | 0.00                  | 3.63       |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.018 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

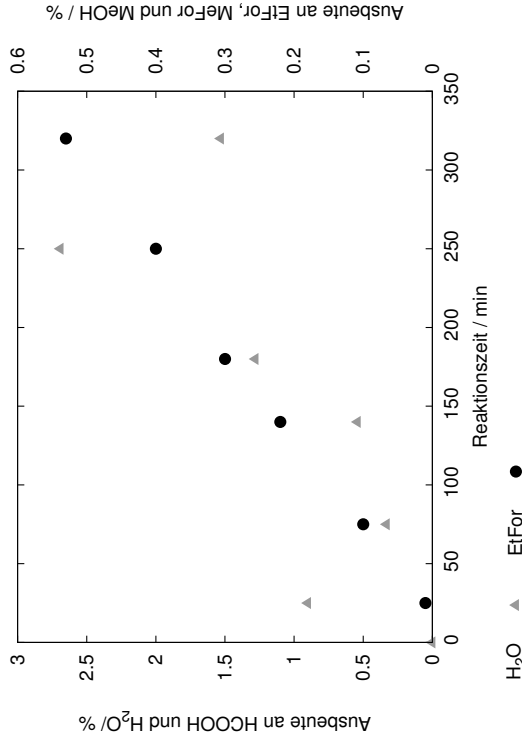
Rohdaten des Versuchs VB083



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | -                      | 0                      | 0                            | -                      | -                     | 0          |
| 30         | 0.10                   | 0                      | 0.17                         | 0                      | -                     | 0.27       |
| 60         | 0.18                   | 0                      | 0.28                         | 0.01                   | -                     | 0.48       |
| 125        | 0.57                   | 0                      | 0.27                         | 0.01                   | -                     | 0.85       |
| 180        | 0.75                   | 0.00                   | 0.19                         | 0                      | -                     | 0.95       |
| 241        | 0.96                   | 0.01                   | 0.24                         | 0.01                   | -                     | 1.21       |
| 300        | -                      | -                      | -                            | -                      | -                     | 0          |

|   |  |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|--|
| Anfangskonzentration an Wasser: 0.008 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |  |  |  |  |  |
| Gasmessung: Keine Gasprobenahme.                                    |  |  |  |  |  |

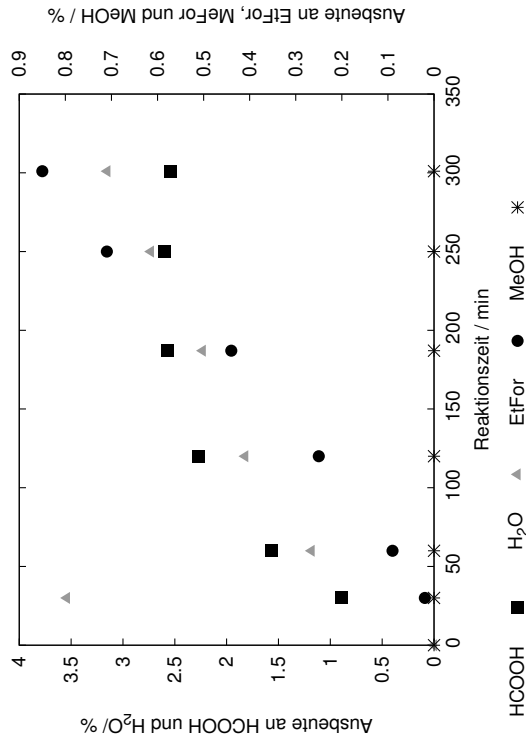
Rohdaten des Versuchs VB084



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | -                      | -                      | 0                            | -                      | -                     | 0          |
| 25         | -                      | 0.01                   | 0.90                         | -                      | -                     | 0.91       |
| 75         | -                      | 0.10                   | 0.33                         | -                      | -                     | 0.43       |
| 140        | -                      | 0.22                   | 0.54                         | -                      | -                     | 0.75       |
| 180        | -                      | 0.30                   | 1.28                         | -                      | -                     | 1.59       |
| 250        | -                      | 0.40                   | 2.69                         | -                      | -                     | 3.09       |
| 320        | -                      | 0.53                   | 1.53                         | -                      | -                     | 2.07       |

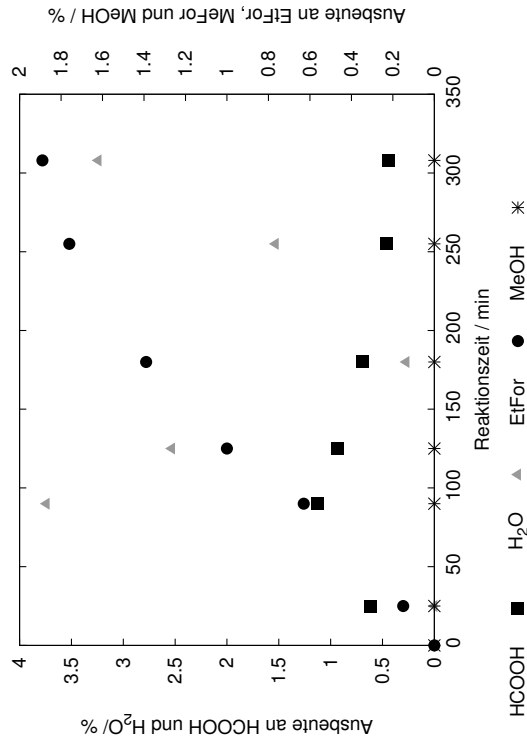
|   |  |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|--|
| Anfangskonzentration an Wasser: 0.012 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |  |  |  |  |  |
| Gasmessung: Keine Gasprobenahme.                                    |  |  |  |  |  |

Rohdaten des Versuchs VB085



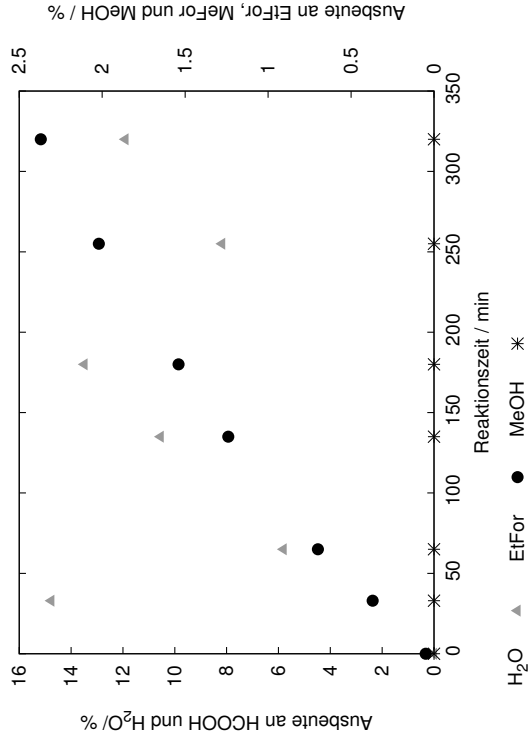
| Zeit / min  | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|---|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0   | -                      | -                      | 0                               | -                      | 0                     | 0          |
| 30  | 0.89                   | 0.02                   | 3.54                            | -                      | 0.00                  | 4.45       |
| 60  | 1.57                   | 0.09                   | 1.18                            | -                      | 0.00                  | 2.83       |
| 120   | 2.27                   | 0.25                   | 1.82                            | -                      | 0.00                  | 4.34       |
| 187   | 2.57                   | 0.44                   | 2.23                            | -                      | 0.00                  | 5.25       |
| 250   | 2.60                   | 0.71                   | 2.73                            | -                      | 0.00                  | 6.04       |
| 301   | 2.54                   | 0.85                   | 3.15                            | -                      | 0.00                  | 6.54       |
| Anfangskonzentration an Wasser: 0.013 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                        |                        |                                 |                        |                       |            |
| Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.  |                        |                        |                                 |                        |                       |            |

Rohdaten des Versuchs VB086



| Zeit / min  | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|---|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0   | -                      | 0                      | 0                               | -                      | 0                     | 0          |
| 25  | 0.62                   | 0.15                   | 0                               | -                      | 0.00                  | 0.77       |
| 90  | 1.13                   | 0.63                   | 3.74                            | -                      | 0.00                  | 5.51       |
| 125   | 0.93                   | 1.00                   | 2.53                            | -                      | 0.00                  | 4.46       |
| 180   | 0.69                   | 1.39                   | 0.27                            | -                      | 0.00                  | 2.35       |
| 255   | 0.46                   | 1.76                   | 1.53                            | -                      | 0.00                  | 3.75       |
| 308   | 0.44                   | 1.89                   | 3.24                            | -                      | 0.00                  | 5.57       |
| Anfangskonzentration an Wasser: 0.014 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$         |                        |                        |                                 |                        |                       |            |
| Gasmessung: S <sub>CO</sub> = 0.38 %, S <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 6.35 %. |                        |                        |                                 |                        |                       |            |

Rohdaten des Versuchs VB087

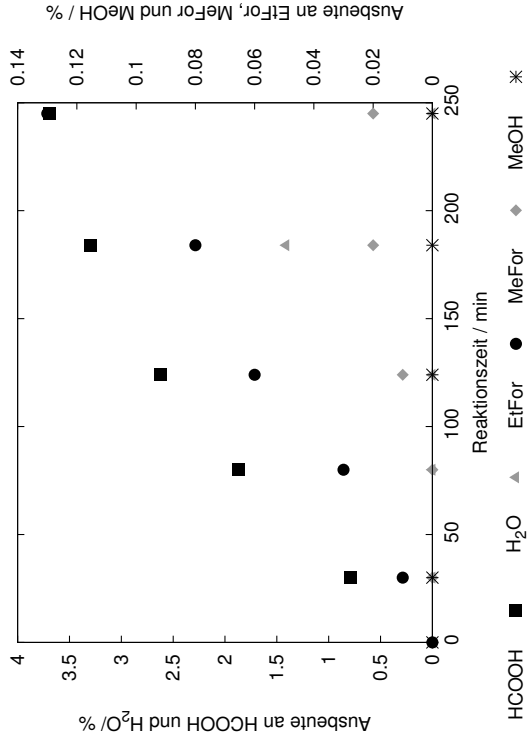


| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | –                      | 0.05                   | 0                            | –                      | 0                     | 0.05       |
| 33         | –                      | 0.37                   | 14.76                        | –                      | 0.00                  | 15.13      |
| 65         | –                      | 0.70                   | 5.80                         | –                      | 0.00                  | 6.49       |
| 135        | –                      | 1.24                   | 10.54                        | –                      | 0.00                  | 11.78      |
| 180        | –                      | 1.54                   | 13.48                        | –                      | 0.00                  | 15.03      |
| 255        | –                      | 2.02                   | 8.17                         | –                      | 0.00                  | 10.18      |
| 320        | –                      | 2.37                   | 11.90                        | –                      | 0.00                  | 14.27      |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.022  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert,  $S_{\text{CH}_4} = 13.59\%$ .

Rohdaten des Versuchs VB088



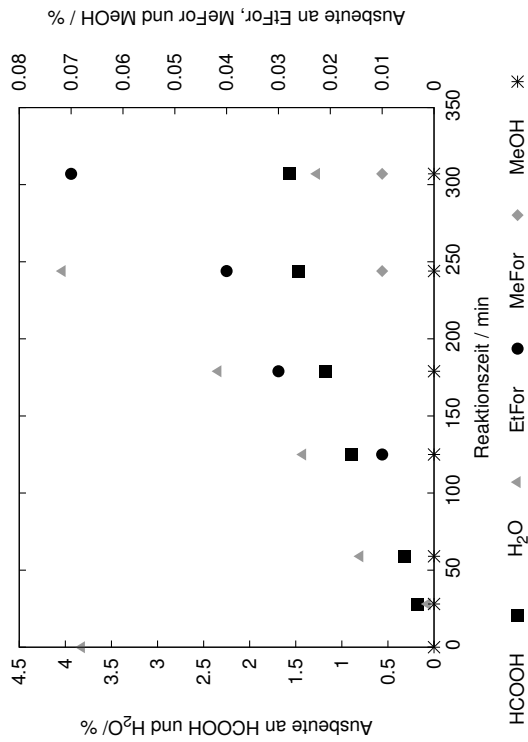
| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | –                      | 0                      | 0                            | –                      | 0                     | 0          |
| 30         | 0.79                   | 0.01                   | 0                            | 0                      | 0                     | 0.79       |
| 80         | 1.87                   | 0.03                   | 0                            | 0.00                   | –                     | 1.90       |
| 124        | 2.62                   | 0.06                   | 0                            | 0.01                   | 0.00                  | 2.70       |
| 184        | 3.30                   | 0.08                   | 1.41                         | 0.02                   | 0.00                  | 4.83       |
| 245        | 3.69                   | 0.13                   | 0                            | 0.02                   | 0.00                  | 3.84       |
| 320        | –                      | –                      | –                            | –                      | –                     | 0          |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.015  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.



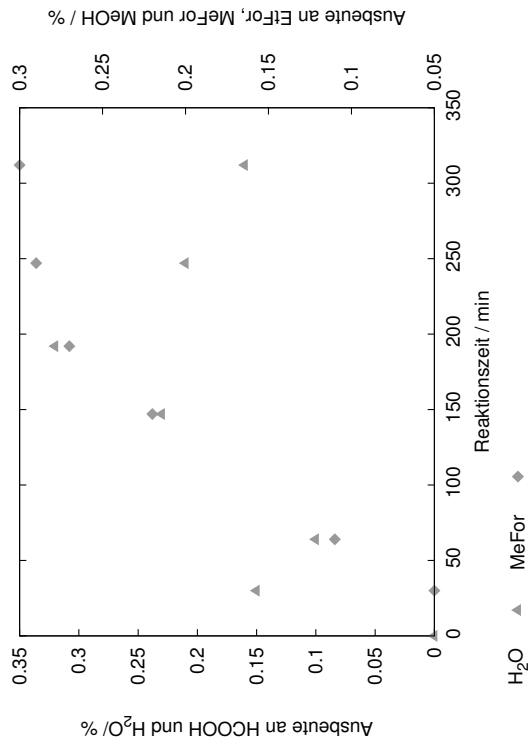
Rohdaten des Versuchs VB089



| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | –                      | –                      | 3.82                            | –                      | 0.00                  | 3.82       |
| 28         | 0.18                   | –                      | 0.07                            | –                      | 0.00                  | 0.25       |
| 59         | 0.32                   | –                      | 0.80                            | –                      | 0.00                  | 1.12       |
| 125        | 0.90                   | 0.01                   | 1.42                            | –                      | 0.00                  | 2.33       |
| 179        | 1.18                   | 0.03                   | 2.34                            | –                      | 0.00                  | 3.55       |
| 244        | 1.47                   | 0.04                   | 4.03                            | 0.01                   | 0.00                  | 5.57       |
| 307        | 1.57                   | 0.07                   | 1.27                            | 0.01                   | 0.00                  | 2.91       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.017  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

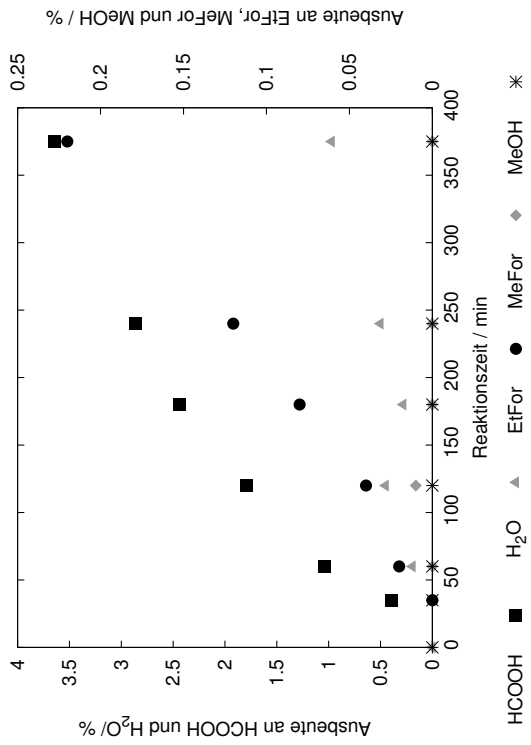
Rohdaten des Versuchs VB090



| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | –                      | –                      | 0                               | –                      | –                     | 0          |
| 30         | –                      | –                      | 0.15                            | 0.05                   | –                     | 0.20       |
| 64         | –                      | –                      | 0.10                            | 0.11                   | –                     | 0.21       |
| 147        | –                      | –                      | 0.23                            | 0.22                   | –                     | 0.45       |
| 192        | –                      | –                      | 0.32                            | 0.27                   | –                     | 0.59       |
| 247        | –                      | –                      | 0.21                            | 0.29                   | –                     | 0.50       |
| 312        | –                      | –                      | 0.16                            | 0.30                   | –                     | 0.46       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.002  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

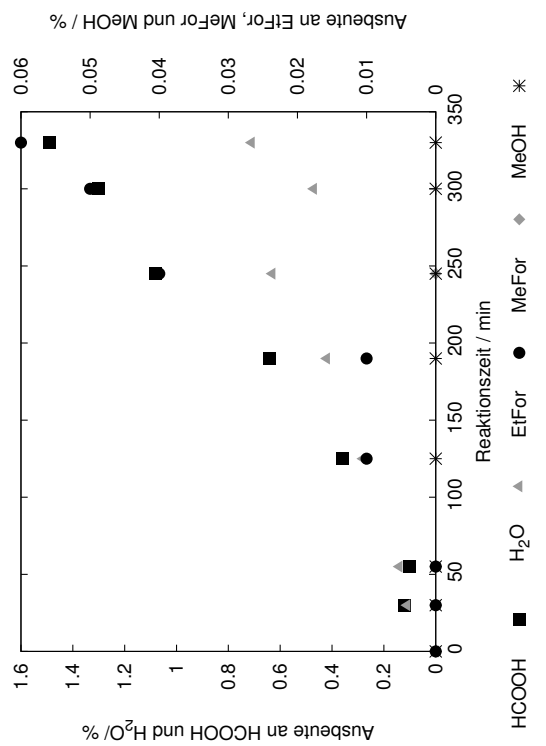
# Rohdaten des Versuchs VB092



| Zeit<br>/ min | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{EtFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeOH}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|
| 0             | —                         | —                         | 0                               | —                         | 0                        | 0             |
| 35            | 0.39                      | 0.00                      | 0                               | —                         | 0.00                     | 0.39          |
| 60            | 1.04                      | 0.02                      | 0.19                            | 0.00                      | 0.00                     | 1.24          |
| 120           | 1.79                      | 0.04                      | 0.45                            | 0.01                      | 0.00                     | 2.29          |
| 180           | 2.44                      | 0.08                      | 0.28                            | 0.00                      | 0.00                     | 2.81          |
| 240           | 2.86                      | 0.12                      | 0.50                            | 0.00                      | 0.00                     | 3.47          |
| 375           | 3.64                      | 0.22                      | 0.97                            | 0.00                      | 0.00                     | 4.82          |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.020 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

# Rohdaten des Versuchs VB094

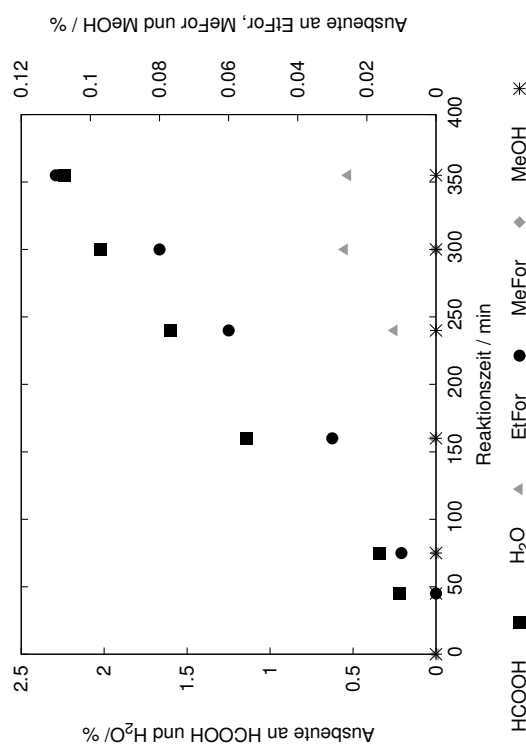


| Zeit<br>/ min | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{EtFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeOH}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|
| 0             | –                         | 0                         | 0                               | –                         | 0                        | 0             |
| 30            | 0.12                      | 0                         | 0.11                            | –                         | 0.00                     | 0.23          |
| 55            | 0.10                      | 0                         | 0.14                            | –                         | 0.00                     | 0.25          |
| 125           | 0.36                      | 0.01                      | 0.28                            | –                         | 0.00                     | 0.65          |
| 190           | 0.64                      | 0.01                      | 0.42                            | –                         | 0.00                     | 1.06          |
| 245           | 1.08                      | 0.04                      | 0.63                            | 0.00                      | 0.00                     | 1.75          |
| 300           | 1.30                      | 0.05                      | 0.47                            | –                         | 0.00                     | 1.82          |
| 330           | 1.49                      | 0.06                      | 0.71                            | –                         | 0.00                     | 2.26          |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.024 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

**Gasmessung:** Keine Gasprobennahme.

# Rohdaten des Versuchs VB093

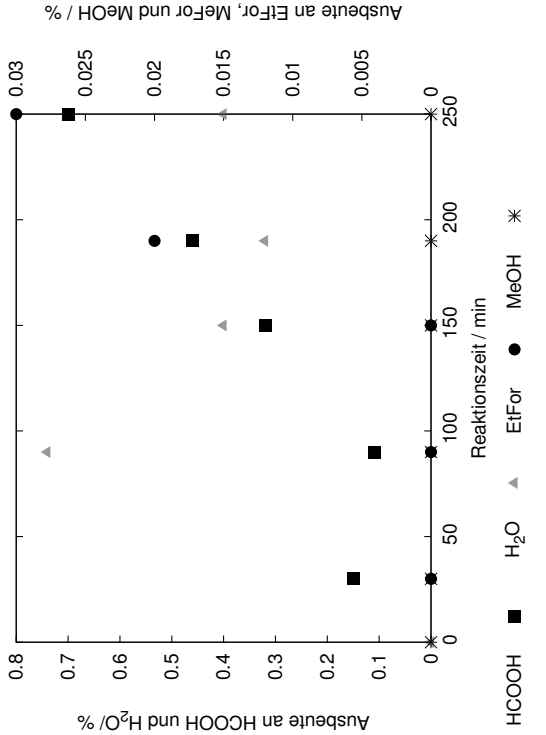


| Zeit<br>/ min | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{EtFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeOH}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|
| 0             | –                         | –                         | 0                               | –                         | 0                        | 0             |
| 45            | 0.22                      | 0                         | 0                               | –                         | 0.00                     | 0.22          |
| 75            | 0.34                      | 0.01                      | 0                               | –                         | 0.00                     | 0.35          |
| 160           | 1.14                      | 0.03                      | 0.01                            | –                         | 0.00                     | 1.18          |
| 240           | 1.60                      | 0.06                      | 0.25                            | –                         | 0.00                     | 1.91          |
| 300           | 2.02                      | 0.08                      | 0.55                            | 0.00                      | 0.00                     | 2.66          |
| 355           | 2.24                      | 0.11                      | 0.53                            | –                         | 0.00                     | 2.87          |

|                                 |                                     |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| Anfangskonzentration an Wasser: | $0.026 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |
|---------------------------------|-------------------------------------|

**Gasmessung:** Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

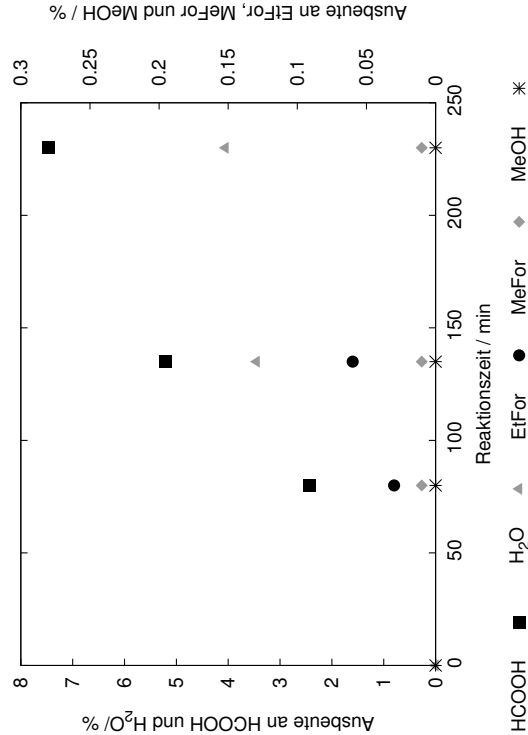
Rohdaten des Versuchs VB095



| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | -                      | -                      | 0                               | -                      | 0                     | 0          |
| 30         | 0.15                   | 0                      | 0                               | -                      | 0                     | 0.15       |
| 90         | 0.11                   | 0                      | 0.74                            | -                      | 0.00                  | 0.85       |
| 150        | 0.32                   | 0.00                   | 0.40                            | -                      | 0.00                  | 0.72       |
| 190        | 0.46                   | 0.02                   | 0.32                            | -                      | 0.00                  | 0.80       |
| 250        | 0.70                   | 0.03                   | 0.40                            | -                      | 0.00                  | 1.12       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.025  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

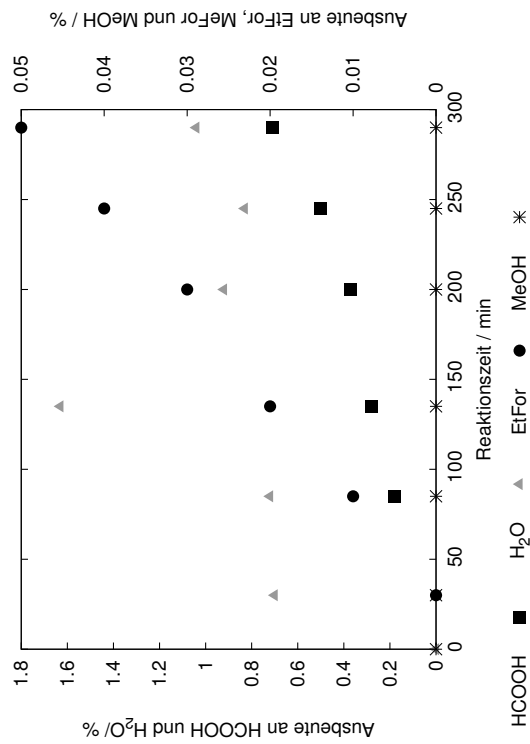
Rohdaten des Versuchs VB096



| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | -                      | -                      | 0                               | -                      | 0                     | 0          |
| 80         | 2.43                   | 0.03                   | -                               | 0.01                   | 0.00                  | 2.47       |
| 135        | 5.20                   | 0.06                   | 3.45                            | 0.01                   | 0.00                  | 8.73       |
| 230        | 7.47                   | 0.28                   | 4.05                            | 0.01                   | 0.00                  | 11.81      |

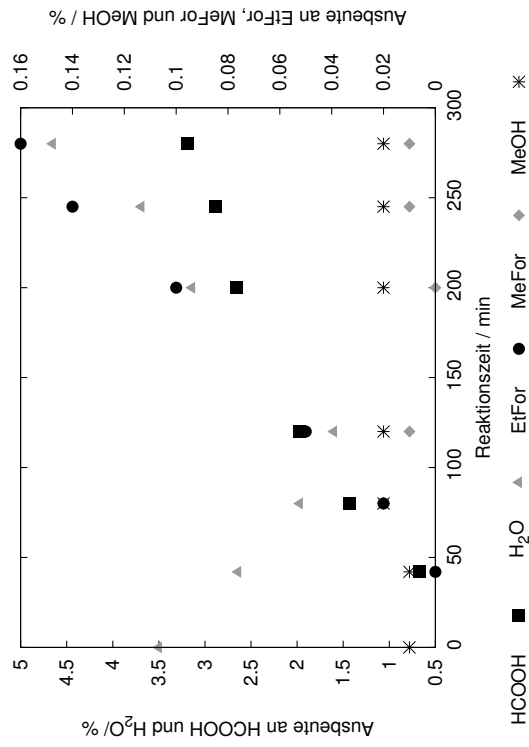
Anfangskonzentration an Wasser: 0.035  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

Rohdaten des Versuchs VB097



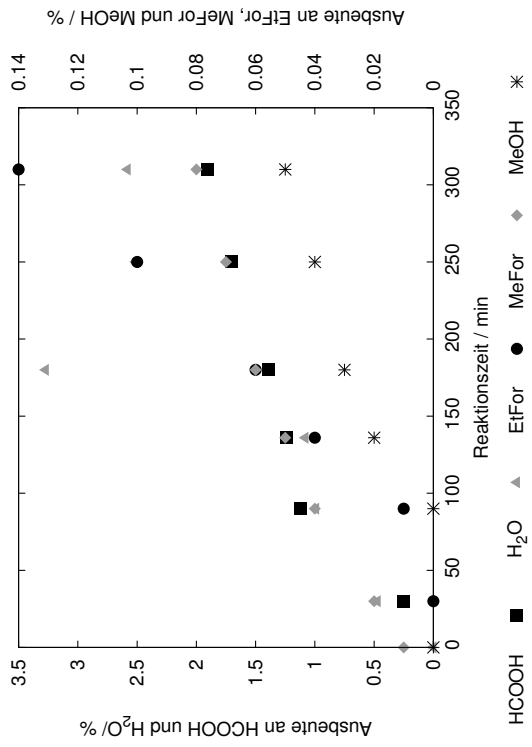
| Zeit / min  | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|---|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0   | –                      | –                      | 0                            | –                      | 0                     | 0          |
| 30  | –                      | 0                      | 0.70                         | –                      | 0.00                  | 0.70       |
| 85  | 0.18                   | 0.01                   | 0.72                         | –                      | 0.00                  | 0.90       |
| 135   | 0.28                   | 0.02                   | 1.63                         | –                      | 0.00                  | 1.93       |
| 200   | 0.37                   | 0.03                   | 0.92                         | –                      | 0.00                  | 1.33       |
| 245   | 0.50                   | 0.04                   | 0.83                         | –                      | 0.00                  | 1.37       |
| 290   | 0.71                   | 0.05                   | 1.04                         | –                      | 0.00                  | 1.80       |
| Anfangskonzentration an Wasser: 0.024 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                        |                        |                              |                        |                       |            |
| Gasmessung: Keine Gasprobenahme.                                    |                        |                        |                              |                        |                       |            |

Rohdaten des Versuchs VB098



| Zeit / min  | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|---|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0   | –                      | –                      | 3.50                         | –                      | 0.01                  | 3.51       |
| 42  | 0.67                   | 0.00                   | 2.64                         | –                      | 0.01                  | 3.33       |
| 80  | 1.43                   | 0.02                   | 1.97                         | –                      | 0.02                  | 3.43       |
| 120   | 1.97                   | 0.05                   | 1.60                         | 0.01                   | 0.02                  | 3.64       |
| 200   | 2.66                   | 0.10                   | 3.14                         | 0.00                   | 0.02                  | 5.93       |
| 245   | 2.89                   | 0.14                   | 3.69                         | 0.01                   | 0.02                  | 6.74       |
| 280   | 3.19                   | 0.16                   | 4.65                         | 0.01                   | 0.02                  | 8.03       |
| Anfangskonzentration an Wasser: 0.022 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |                        |                        |                              |                        |                       |            |
| Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.  |                        |                        |                              |                        |                       |            |

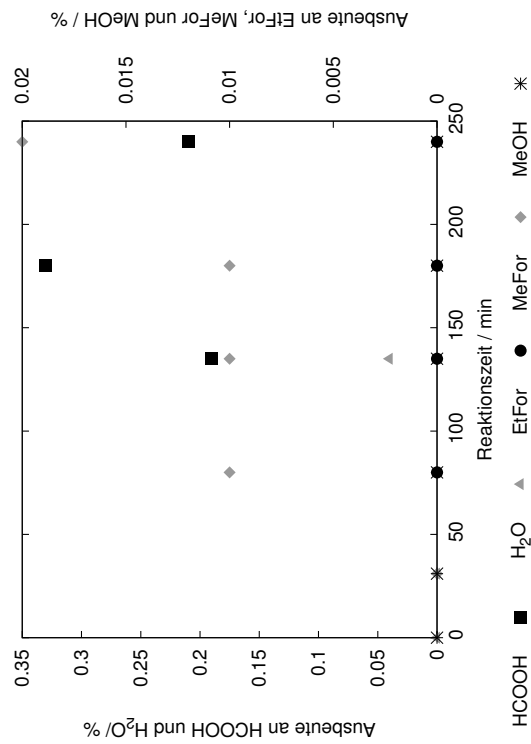
# Rohdaten des Versuchs VB100



| Zeit<br>/ min | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{EtFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeOH}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|
| 0             | –                         | –                         | 0                               | 0.01                      | 0                        | 0.01          |
| 30            | 0.25                      | 0                         | 0.47                            | 0.02                      | 0.01                     | 0.75          |
| 90            | 1.12                      | 0.01                      | 0.99                            | 0.04                      | 0.00                     | 2.17          |
| 136           | 1.24                      | 0.04                      | 1.08                            | 0.05                      | 0.02                     | 2.44          |
| 180           | 1.39                      | 0.06                      | 3.27                            | 0.06                      | 0.03                     | 4.82          |
| 250           | 1.70                      | 0.10                      | 2.51                            | 0.07                      | 0.04                     | 4.43          |
| 310           | 1.91                      | 0.14                      | 2.58                            | 0.08                      | 0.05                     | 4.76          |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.027 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert,  $S_{\text{CH}_4} = 3.04 \%$ .

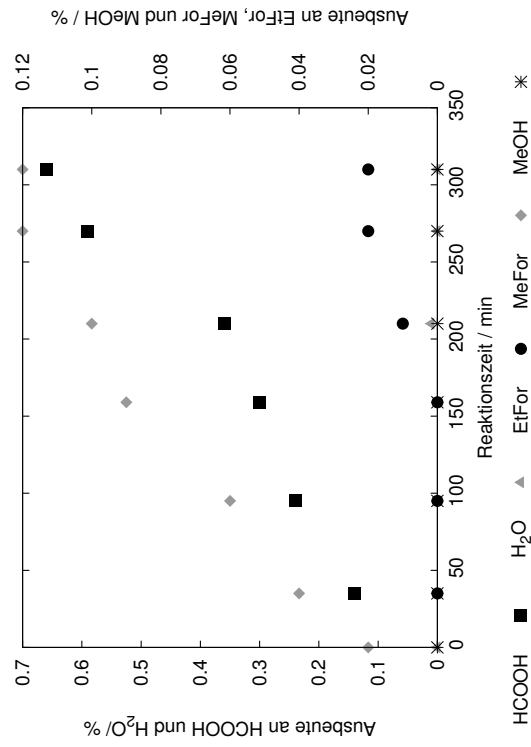
Rohdaten des Versuchs VB101



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | –                      | –                      | 0                            | –                      | 0                     | –          |
| 31         | –                      | –                      | 0                            | 0.00                   | 0.00                  | 0.00       |
| 80         | –                      | 0                      | 0                            | 0.01                   | 0.00                  | 0.01       |
| 135        | 0.19                   | 0                      | 0.04                         | 0.01                   | 0.00                  | 0.25       |
| 180        | 0.33                   | 0                      | 0                            | 0.01                   | 0.00                  | 0.34       |
| 240        | 0.21                   | 0                      | 0                            | 0.02                   | 0.00                  | 0.23       |
| 300        | –                      | –                      | –                            | –                      | –                     | 0          |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.026 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert,  $S_{\text{CH}_4} = 66.30 \%$ .

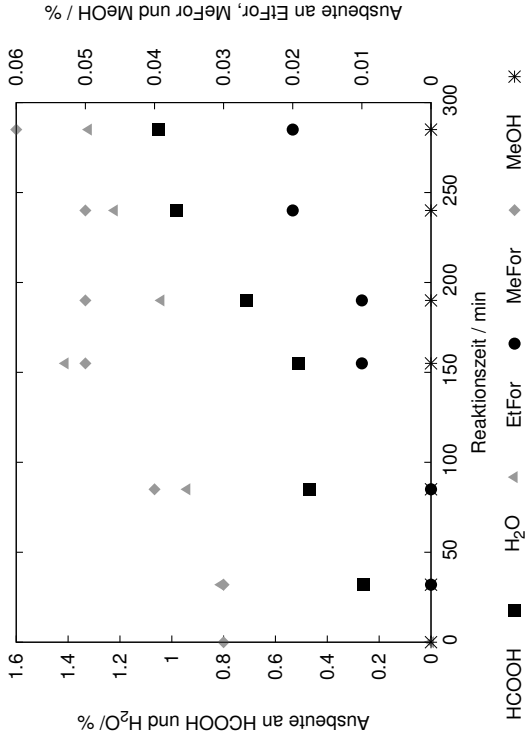
Rohdaten des Versuchs VB102



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | –                      | –                      | 0                            | 0.02                   | 0                     | 0.02       |
| 35         | 0.14                   | 0                      | 0                            | 0.04                   | 0.00                  | 0.18       |
| 95         | 0.24                   | 0                      | –                            | 0.06                   | 0.00                  | 0.31       |
| 159        | 0.30                   | 0.00                   | 0                            | 0.09                   | 0.00                  | 0.40       |
| 210        | 0.36                   | 0.01                   | 0.01                         | 0.10                   | 0.00                  | 0.48       |
| 270        | 0.59                   | 0.02                   | 0                            | 0.12                   | 0.00                  | 0.74       |
| 310        | 0.66                   | 0.02                   | 0                            | 0.12                   | 0.00                  | 0.81       |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.030 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert,  $S_{\text{CH}_4} = 17.01 \%$ .

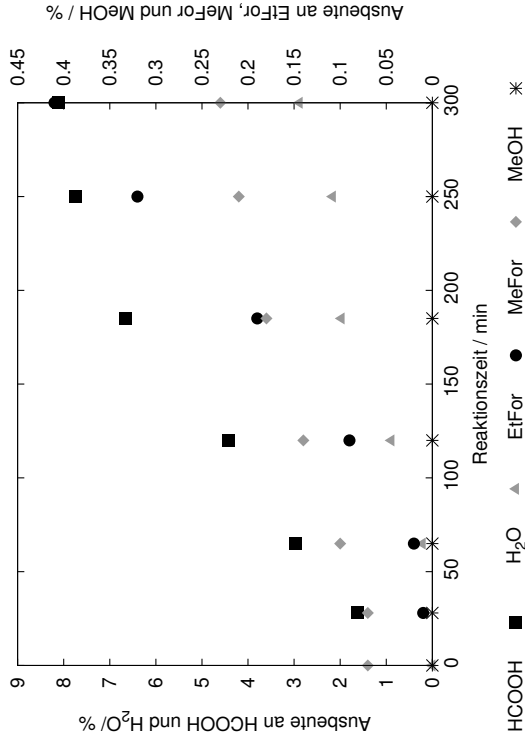
Rohdaten des Versuchs VB103



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | –                      | –                      | 0                            | 0.03                   | 0                     | 0.03       |
| 32         | 0.26                   | 0                      | 0.81                         | 0.03                   | 0.00                  | 1.10       |
| 85         | 0.47                   | 0                      | 0.94                         | 0.04                   | 0.00                  | 1.46       |
| 155        | 0.51                   | 0.01                   | 1.41                         | 0.05                   | 0.00                  | 1.97       |
| 190        | 0.71                   | 0.01                   | 1.04                         | 0.05                   | 0.00                  | 1.82       |
| 240        | 0.98                   | 0.02                   | 1.22                         | 0.05                   | 0.00                  | 2.28       |
| 285        | 1.05                   | 0.02                   | 1.32                         | 0.06                   | 0.00                  | 2.47       |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.029 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert,  $S_{\text{CH}_4} = 16.69 \%$ .

Rohdaten des Versuchs VB104

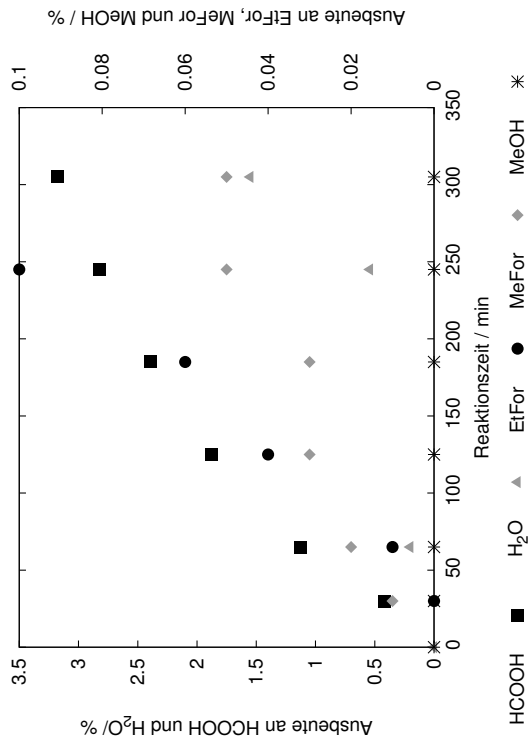


| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | –                      | –                      | 0                            | 0.07                   | 0                     | 0.07       |
| 28         | 1.62                   | 0.01                   | –                            | 0.07                   | 0.00                  | 1.70       |
| 65         | 2.98                   | 0.02                   | 0.21                         | 0.10                   | 0.00                  | 3.31       |
| 120        | 4.42                   | 0.09                   | 0.89                         | 0.14                   | 0.00                  | 5.54       |
| 185        | 6.65                   | 0.19                   | 1.97                         | 0.18                   | 0.00                  | 8.99       |
| 250        | 7.75                   | 0.32                   | 2.16                         | 0.21                   | 0.00                  | 10.44      |
| 300        | 8.12                   | 0.41                   | 2.88                         | 0.23                   | 0.00                  | 11.64      |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.026 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert,  $S_{\text{CH}_4} = 3.20 \%$ .



## Rohdaten des Versuchs VB105

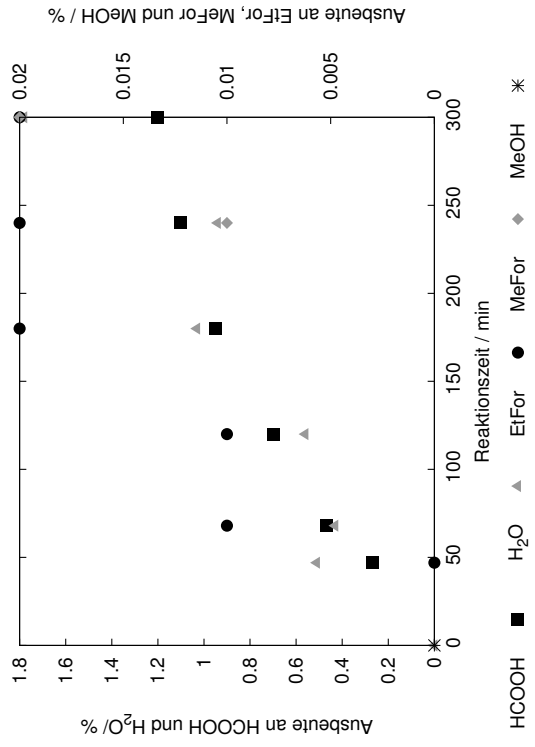


| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | —                      | —                      | 0                            | —                      | 0                     | —          |
| 30         | 0.42                   | 0                      | 0                            | 0.01                   | 0.00                  | 0.43       |
| 65         | 1.13                   | 0.01                   | 0.20                         | 0.02                   | 0.00                  | 1.37       |
| 125        | 1.88                   | 0.04                   | —                            | 0.03                   | 0.00                  | 1.95       |
| 185        | 2.39                   | 0.06                   | —                            | 0.03                   | 0.00                  | 2.49       |
| 245        | 2.82                   | 0.10                   | 0.54                         | 0.05                   | 0.00                  | 3.51       |
| 305        | 3.18                   | —                      | 1.55                         | 0.05                   | 0.00                  | 4.79       |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.018 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

## Rohdaten des Versuchs VB106

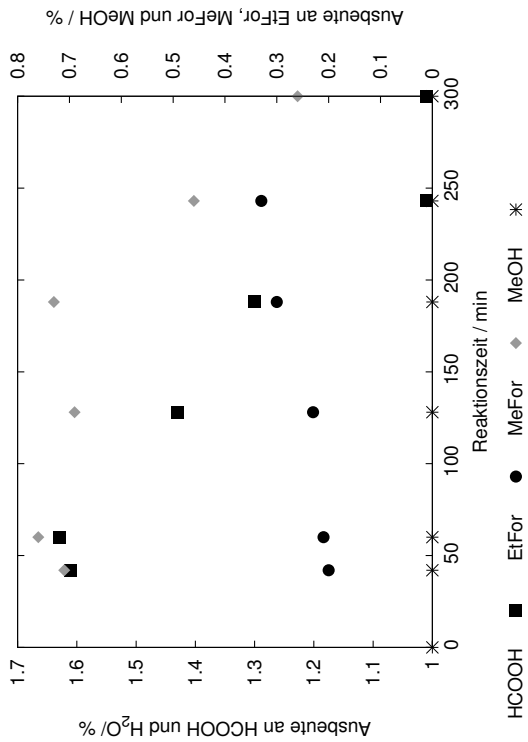


| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | —                      | —                      | 0                            | —                      | 0                     | 0          |
| 47         | 0.27                   | 0.00                   | 0.51                         | —                      | —                     | 0.79       |
| 68         | 0.47                   | 0.01                   | 0.43                         | —                      | —                     | 0.91       |
| 120        | 0.70                   | 0.01                   | 0.56                         | —                      | —                     | 1.27       |
| 180        | 0.95                   | 0.02                   | 1.03                         | —                      | —                     | 1.99       |
| 240        | 1.10                   | 0.02                   | 0.94                         | 0.01                   | —                     | 2.07       |
| 300        | 1.20                   | 0.02                   | 1.78                         | 0.02                   | —                     | 3.03       |

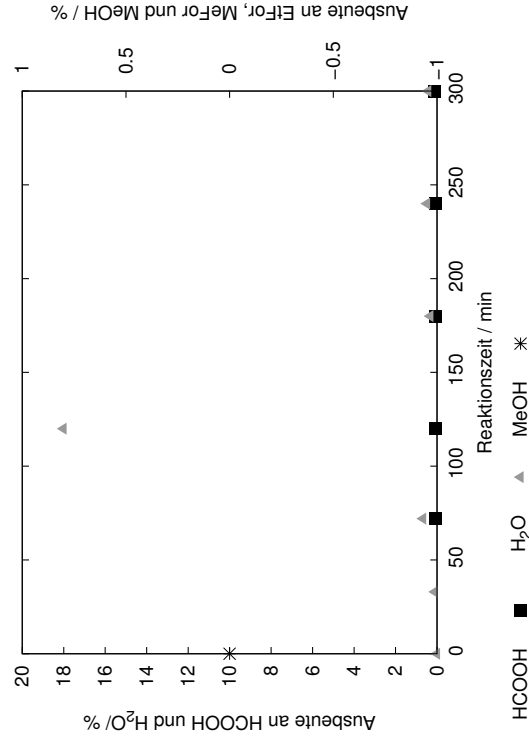
Anfangskonzentration an Wasser:  $0.031 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

# Rohdaten des Versuchs VB108

[illegible]

Rohdaten des Versuchs VB109



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | -                      | -                      | 0                            | -                      | 0                     | 0          |
| 33         | -                      | -                      | 0.10                         | -                      | -                     | 0.10       |
| 72         | 0.07                   | -                      | 0.67                         | -                      | -                     | 0.74       |
| 120        | 0.07                   | -                      | 18.01                        | -                      | -                     | 18.08      |
| 180        | 0.05                   | -                      | 0.32                         | -                      | -                     | 0.37       |
| 240        | 0.05                   | -                      | 0.48                         | -                      | -                     | 0.54       |
| 300        | 0.14                   | -                      | 0.42                         | -                      | -                     | 0.56       |

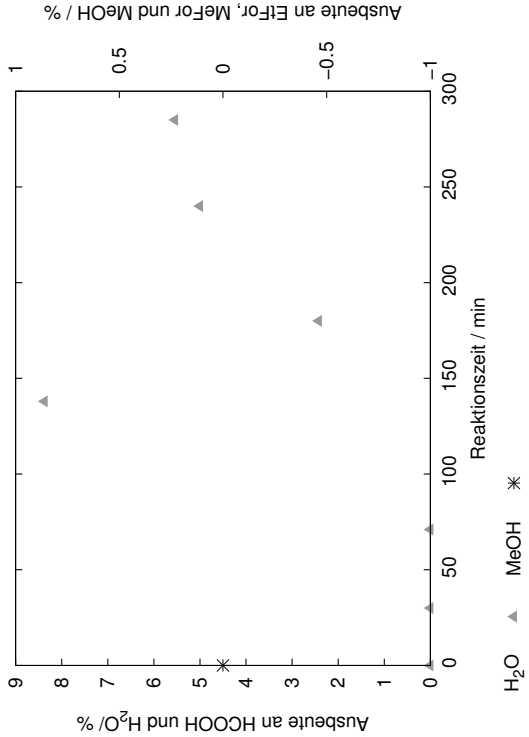
Anfangskonzentration an Wasser:

0.034  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gasmessung:

Keine Gasprobenahme.

Rohdaten des Versuchs VB110



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | -                      | -                      | 0                            | -                      | 0                     | 0          |
| 30         | -                      | -                      | 0                            | -                      | -                     | 0          |
| 71         | -                      | -                      | 0                            | -                      | -                     | 0          |
| 138        | -                      | -                      | 8.37                         | -                      | -                     | 8.37       |
| 180        | -                      | -                      | 2.42                         | -                      | -                     | 2.42       |
| 240        | -                      | -                      | 5.00                         | -                      | -                     | 5.00       |
| 285        | -                      | -                      | 5.54                         | -                      | -                     | 5.54       |

Anfangskonzentration an Wasser:

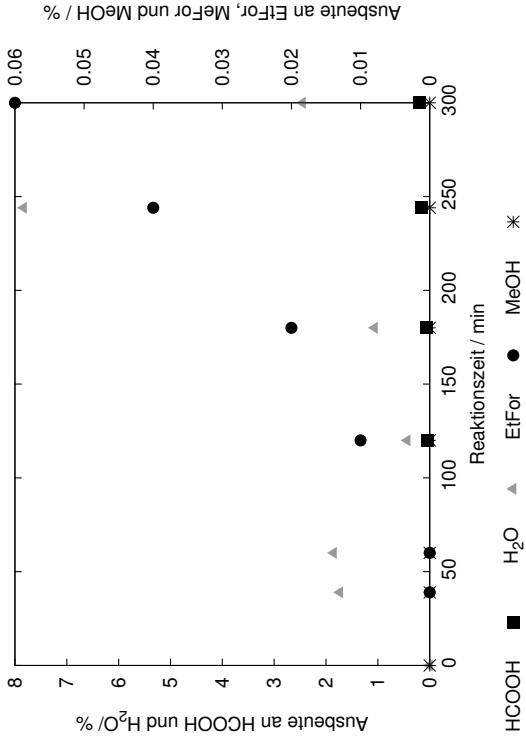
0.151  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gasmessung:

Keine Gasprobenahme.

**Rohdaten des Versuchs VB111** Der Versuch zeigte keinerlei Aktivität. Der Wasserpeak war vom verwendeten Lösungsmittel (Toluol) verdeckt. Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

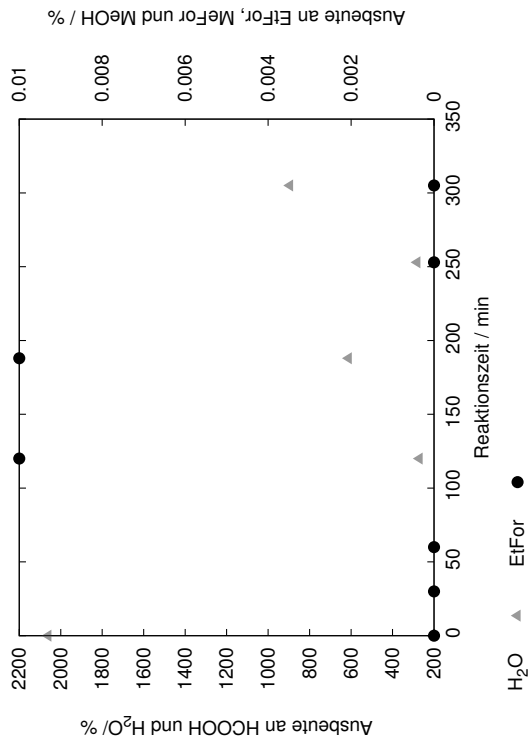
# Rohdaten des Versuchs VB112



| Zeit<br>/ min | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{EtFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeOH}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|
| 0             | —                         | —                         | 0                               | —                         | 0.00                     | —             |
| 39            | —                         | 0                         | 1.73                            | —                         | 0.00                     | 1.73          |
| 60            | —                         | 0                         | 1.85                            | —                         | 0.00                     | 1.85          |
| 120           | 0.04                      | 0.01                      | 0.43                            | —                         | 0.00                     | 0.48          |
| 180           | 0.06                      | 0.02                      | 1.06                            | —                         | 0.00                     | 1.15          |
| 244           | 0.16                      | 0.04                      | 7.83                            | —                         | 0.00                     | 8.03          |
| 300           | 0.19                      | 0.06                      | 2.45                            | —                         | 0.00                     | 2.70          |

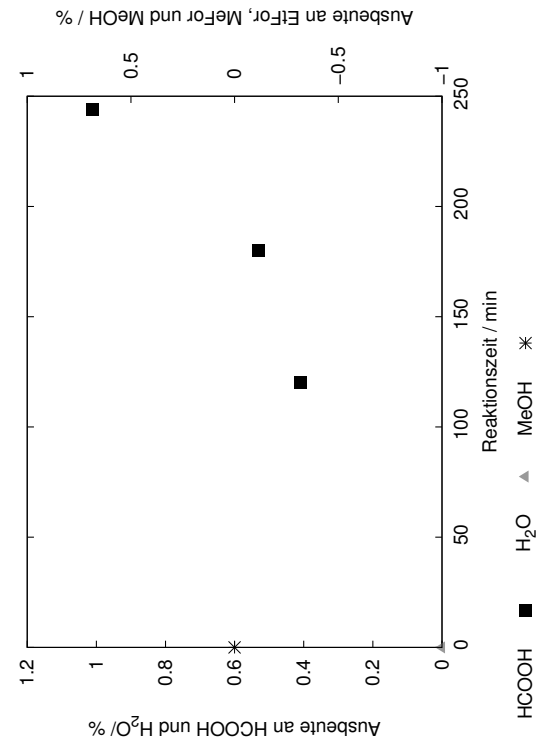
Anfangskonzentration an Wasser:  $0.019 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

Rohdaten des Versuchs VB113



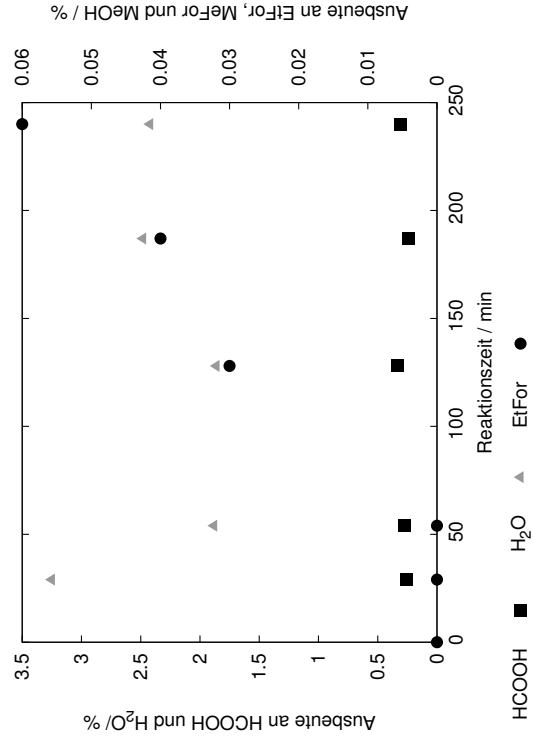
| Zeit / min                      | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / %                          |
|---------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| 0                               | -                      | 0.00                   | 2059.72                      | -                      | -                     | 2059.72                             |
| 30                              | -                      | 0.00                   | -                            | -                      | -                     | 0.00                                |
| 60                              | -                      | 0.00                   | -                            | -                      | -                     | 0.00                                |
| 120                             | -                      | 0.01                   | 269.22                       | -                      | -                     | 269.22                              |
| 188                             | -                      | 0.01                   | 611.23                       | -                      | -                     | 611.24                              |
| 253                             | -                      | 0.00                   | 280.51                       | -                      | -                     | 280.51                              |
| 305                             | -                      | 0.00                   | 893.98                       | -                      | -                     | 893.98                              |
| Anfangskonzentration an Wasser: |                        |                        |                              |                        |                       | $0.000 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |
| Gasmessung:                     |                        |                        |                              |                        |                       | Keine Gasprobenahme.                |

Rohdaten des Versuchs VB114



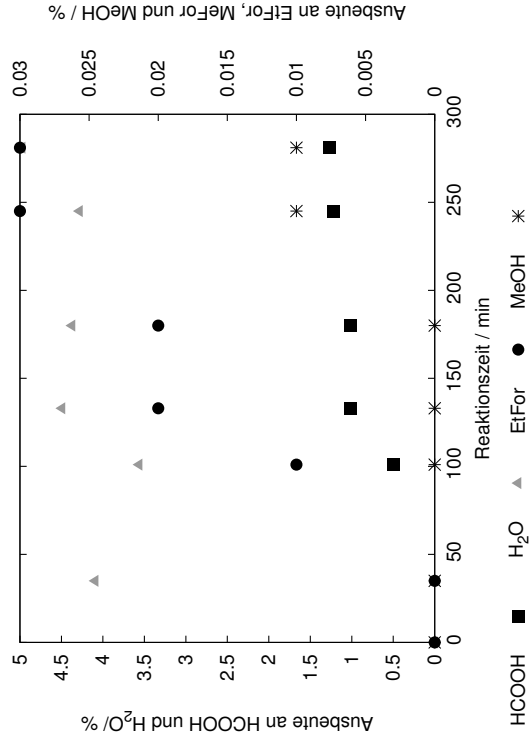
| Zeit / min                      | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / %                          |
|---------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| 0                               | -                      | -                      | 0                            | -                      | 0                     | 0                                   |
| 43                              | -                      | -                      | -                            | -                      | -                     | 0                                   |
| 65                              | -                      | -                      | -                            | -                      | -                     | 0                                   |
| 120                             | 0.41                   | -                      | -                            | -                      | -                     | 0.41                                |
| 180                             | 0.53                   | -                      | -                            | -                      | -                     | 0.53                                |
| 244                             | 1.01                   | -                      | -                            | -                      | -                     | 1.01                                |
| Anfangskonzentration an Wasser: |                        |                        |                              |                        |                       | $0.000 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |
| Gasmessung:                     |                        |                        |                              |                        |                       | Keine Gasprobenahme.                |

Rohdaten des Versuchs VB115



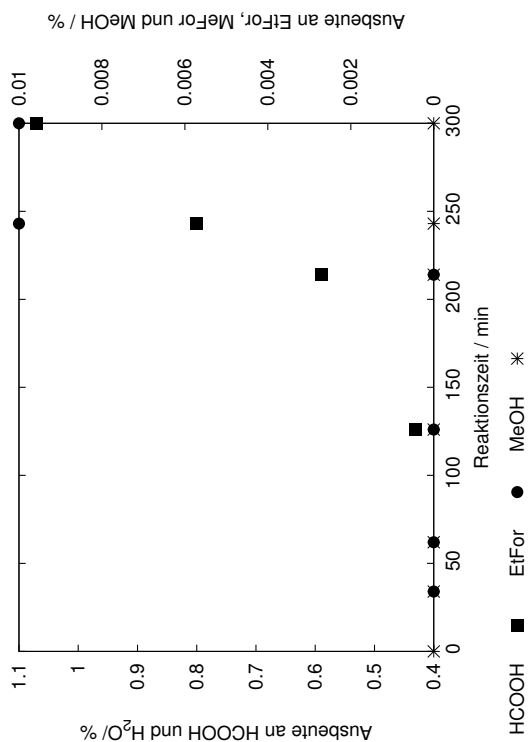
Anfangskonzentration an Wasser: 0.027  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

Rohdaten des Versuchs VB116



Anfangskonzentration an Wasser: 0.019  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

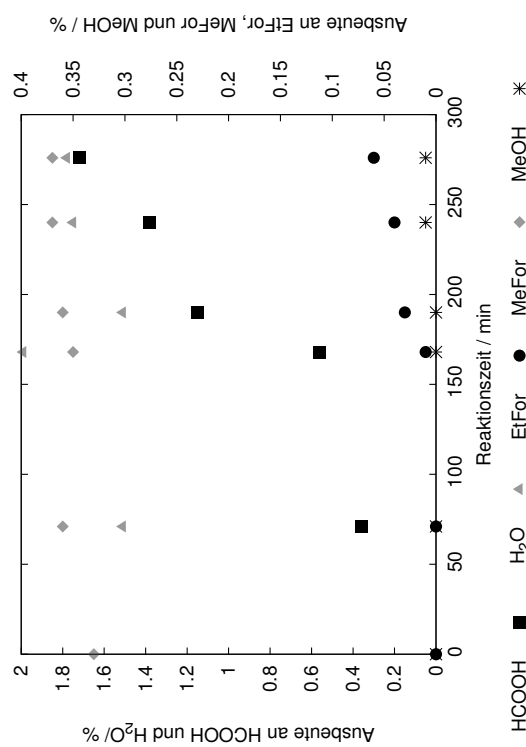
# Rohdaten des Versuchs VB118



| Zeit<br>/ min | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{EtFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeOH}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|
| 0             | —                         | —                         | —                               | —                         | 0.00                     | 0.00          |
| 34            | —                         | 0                         | —                               | —                         | 0.00                     | 0.00          |
| 62            | —                         | 0                         | —                               | —                         | 0.00                     | 0.00          |
| 126           | 0.43                      | 0.00                      | —                               | —                         | 0.00                     | 0.44          |
| 214           | 0.59                      | 0.00                      | —                               | —                         | 0.00                     | 0.60          |
| 243           | 0.80                      | 0.01                      | —                               | —                         | 0.00                     | 0.81          |
| 300           | 1.07                      | 0.01                      | —                               | —                         | 0.00                     | 1.09          |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.000 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

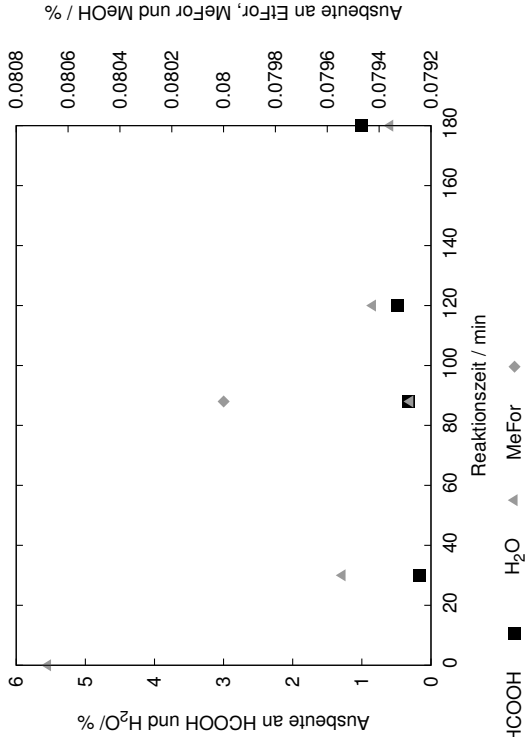
# Rohdaten des Versuchs VB117



| Zeit<br>/ min | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{EtFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeOH}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|
| 0             | –                         | 0                         | 0                               | 0.33                      | 0.00                     | 0.33          |
| 71            | 0.36                      | 0.00                      | 1.51                            | 0.36                      | 0.00                     | 2.24          |
| 168           | 0.56                      | 0.01                      | 1.99                            | 0.35                      | 0.00                     | 2.91          |
| 190           | 1.15                      | 0.03                      | 1.51                            | 0.36                      | 0.00                     | 3.05          |
| 240           | 1.38                      | 0.04                      | 1.75                            | 0.37                      | 0.01                     | 3.55          |
| 276           | 1.72                      | 0.06                      | 1.78                            | 0.37                      | 0.01                     | 3.93          |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.015  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

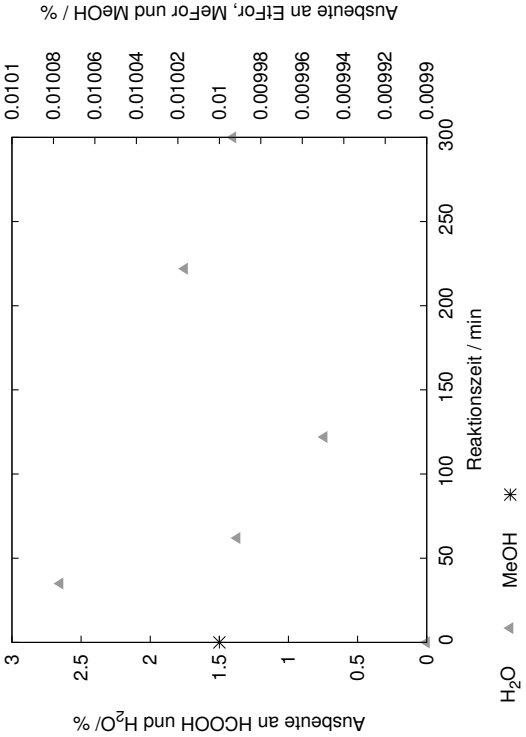
Rohdaten des Versuchs VB119



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}} / \%$ | $Y_{\text{EtFor}} / \%$ | $Y_{\text{H}_2\text{O}} / \%$ | $Y_{\text{MeFor}} / \%$ | $Y_{\text{MeOH}} / \%$ | Umsatz / % |
|------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|------------------------|------------|
| 0          | -                       | -                       | 5.54                          | -                       | -                      | 5.54       |
| 30         | 0.16                    | -                       | 1.28                          | -                       | -                      | 1.43       |
| 88         | 0.33                    | -                       | 0.30                          | 0.08                    | -                      | 0.69       |
| 120        | 0.48                    | -                       | 0.84                          | -                       | -                      | 1.30       |
| 180        | 1.01                    | -                       | 0.59                          | -                       | -                      | 1.60       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.025  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Keine Gasprobenahme.

Rohdaten des Versuchs VB120

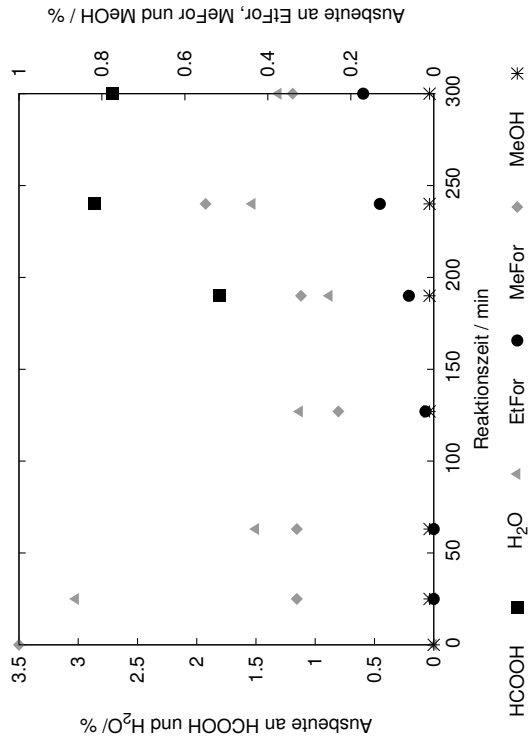


| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}} / \%$ | $Y_{\text{EtFor}} / \%$ | $Y_{\text{H}_2\text{O}} / \%$ | $Y_{\text{MeFor}} / \%$ | $Y_{\text{MeOH}} / \%$ | Umsatz / % |
|------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|------------------------|------------|
| 0          | -                       | -                       | 0                             | -                       | 0.01                   | 0.01       |
| 35         | -                       | -                       | 2.65                          | -                       | -                      | 2.65       |
| 62         | -                       | -                       | 1.37                          | -                       | -                      | 1.37       |
| 122        | -                       | -                       | 0.74                          | -                       | -                      | 0.74       |
| 222        | -                       | -                       | 1.75                          | -                       | -                      | 1.75       |
| 300        | -                       | -                       | 1.40                          | -                       | -                      | 1.40       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.104  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Keine Gasprobenahme.



Rohdaten des Versuchs VB126



| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | -                      | -                      | 0                               | 1.00                   | 0                     | 1.00       |
| 25         | -                      | 0                      | 3.02                            | 0.33                   | 0.01                  | 3.36       |
| 63         | -                      | 0.00                   | 1.50                            | 0.33                   | 0.01                  | 1.84       |
| 127        | -                      | 0.02                   | 1.13                            | 0.23                   | 0.01                  | 1.39       |
| 190        | 1.81                   | 0.06                   | 0.88                            | 0.32                   | 0.01                  | 3.07       |
| 240        | 2.86                   | 0.13                   | 1.53                            | 0.55                   | 0.01                  | 5.07       |
| 300        | 2.71                   | 0.17                   | 1.31                            | 0.34                   | 0.01                  | 4.54       |

|                                 |                                     |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| Anfangskonzentration an Wasser: | 0.033 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |
| Gasmessung:                     | Keine Gasprobenahme.                |

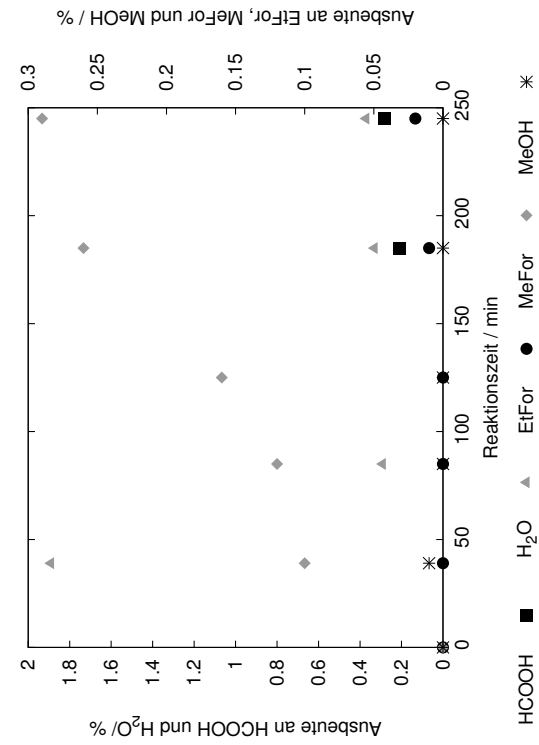
**Rohdaten des Versuchs VB121 und VB122** Analyse lediglich qualitativ via HPLC. Es konnte bei beiden Versuchen eine Bildung von Ameisensäure beobachtet werden.

**Rohdaten des Versuchs VB123** Wegen desaktivierender Verunreinigung im Reaktor keine Daten. Anfangskonzentration an Wasser: 0.069  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

**Rohdaten des Versuchs VB124** Wegen desaktivierender Verunreinigung im Reaktor keine Daten. Anfangskonzentration an Wasser: 0.000  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

**Rohdaten des Versuchs VB125** Wegen desaktivierender Verunreinigung im Reaktor keine Daten. Anfangskonzentration an Wasser: 0.000  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

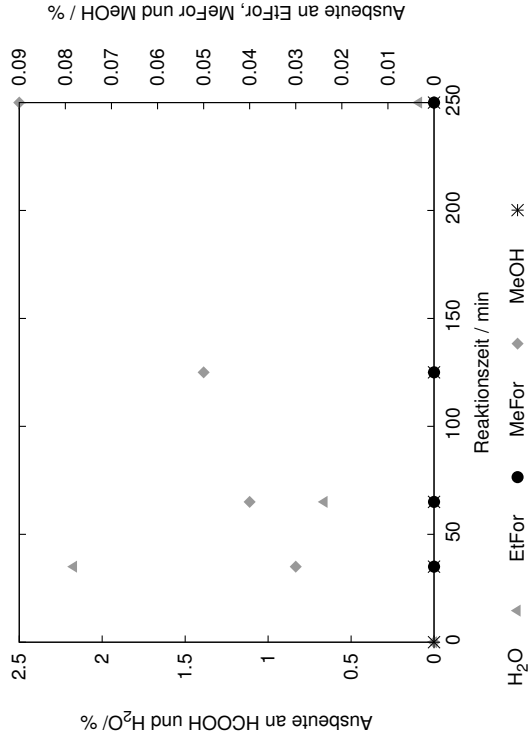
# Rohdaten des Versuchs VB128



| Zeit<br>/ min | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{EtFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeOH}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|
| 0             | –                         | 0                         | 0                               | 0.00                      | 0                        | 0.00          |
| 39            | –                         | 0                         | 1.89                            | 0.10                      | 0.01                     | 2.00          |
| 85            | –                         | 0                         | 0.29                            | 0.12                      | 0.00                     | 0.41          |
| 125           | –                         | 0                         | 0                               | 0.16                      | 0.00                     | 0.17          |
| 185           | 0.21                      | 0.01                      | 0.33                            | 0.26                      | 0.00                     | 0.81          |
| 245           | 0.28                      | 0.02                      | 0.37                            | 0.29                      | 0.00                     | 0.97          |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.013 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
 Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

Rohdaten des Versuchs VB129



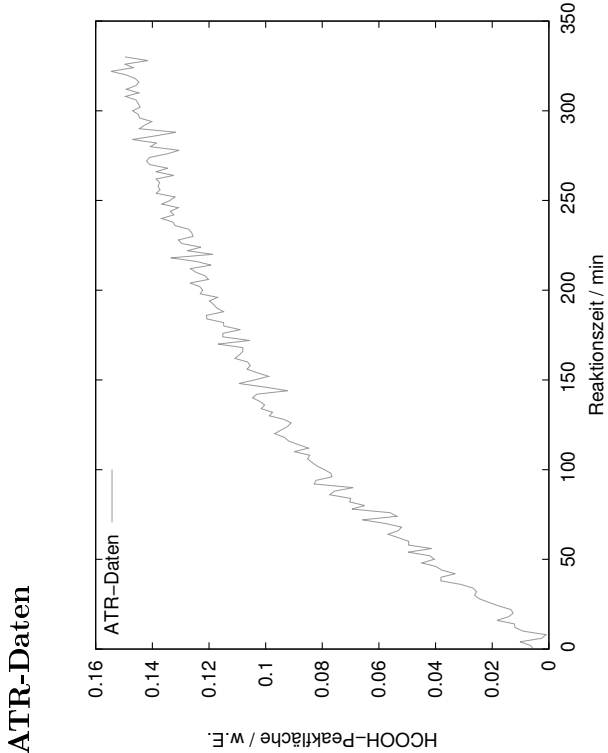
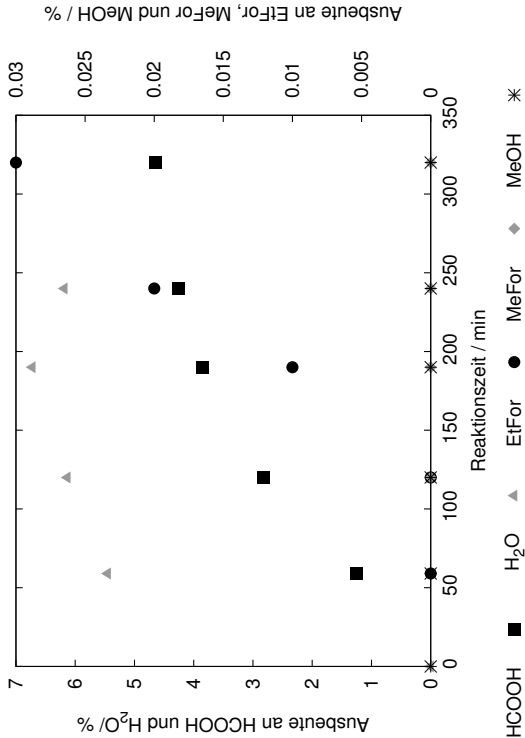
| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | -                      | -                      | 0                            | 0.00                   | 0                     | 0.00       |
| 35         | -                      | 0                      | 2.17                         | 0.03                   | 0.00                  | 2.20       |
| 65         | -                      | 0                      | 0.66                         | 0.04                   | 0.00                  | 0.70       |
| 125        | -                      | 0                      | 0                            | 0.05                   | 0.00                  | 0.06       |
| 250        | -                      | 0                      | 0.09                         | 0.09                   | 0.00                  | 0.18       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.010  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

### C.2 Rohdaten der Versuche im Rührautoklav mit ATR-IR-Sonde

Rohdaten des Versuchs VA001



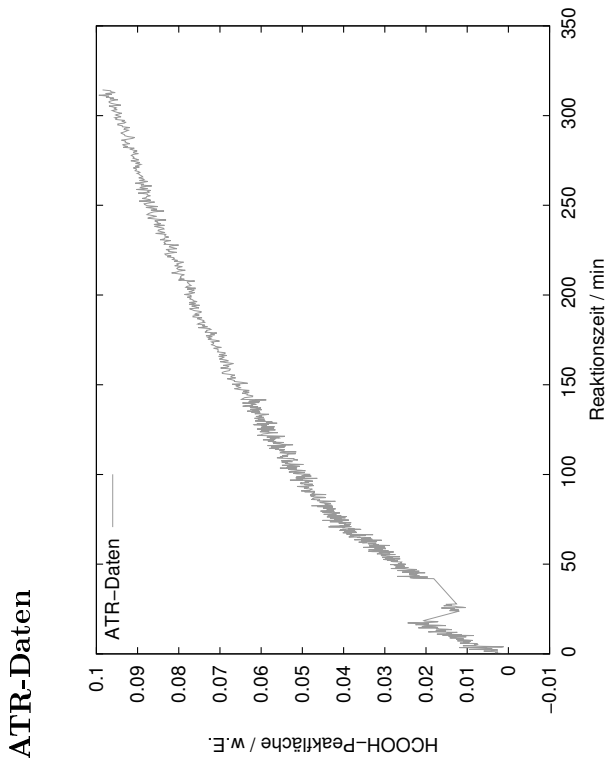
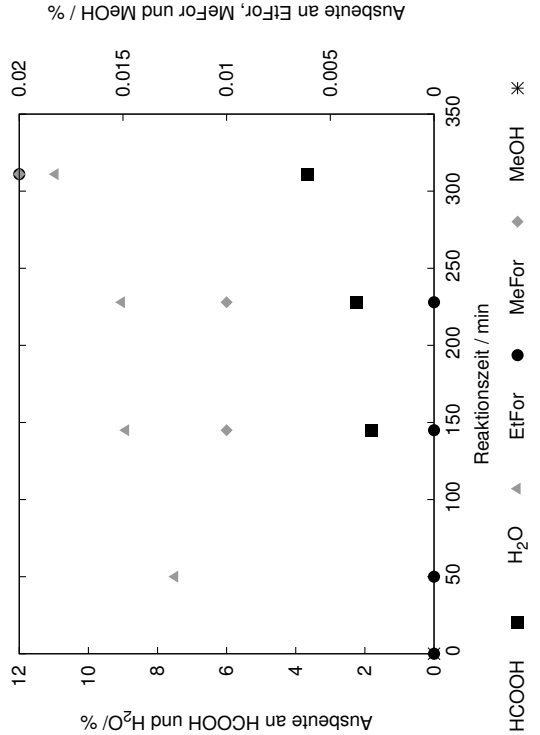
Kalibrationsdaten erst ab VA010 gültig.

| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | —                      | —                      | 0                            | —                      | 0                     | 0          |
| 59         | 1.26                   | 0                      | 5.45                         | —                      | 0.00                  | 6.70       |
| 120        | 2.82                   | 0.00                   | 6.13                         | 0                      | 0.00                  | 8.95       |
| 190        | 3.85                   | 0.01                   | 6.72                         | 0                      | 0.00                  | 10.58      |
| 240        | 4.25                   | 0.02                   | 6.18                         | 0                      | 0.00                  | 10.45      |
| 320        | 4.64                   | 0.03                   | —                            | 0                      | 0.00                  | 4.67       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.017  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

Rohdaten des Versuchs VA002



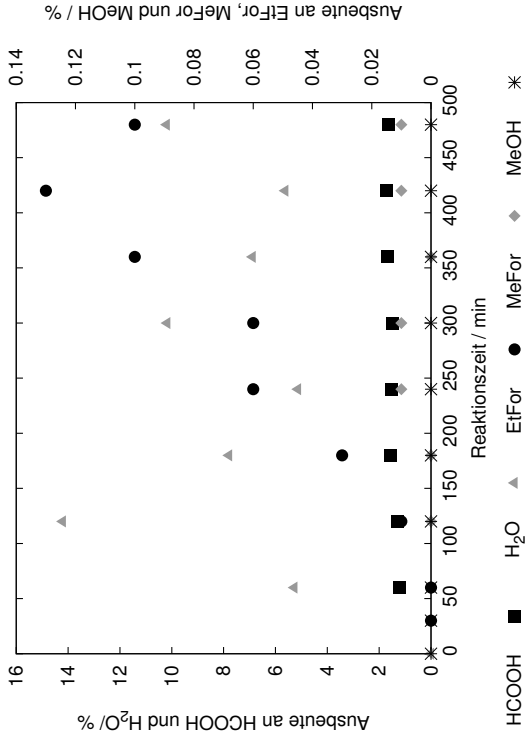
Kalibrationsdaten erst ab VA010 gültig.

| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | -                      | 0                      | 0                            | -                      | 0                     | 0          |
| 50         | -                      | 0                      | 7.49                         | -                      | -                     | 7.49       |
| 145        | 1.82                   | 0                      | 8.91                         | 0.01                   | -                     | 10.74      |
| 228        | 2.25                   | 0                      | 9.03                         | 0.01                   | -                     | 11.29      |
| 311        | 3.65                   | 0.02                   | 10.95                        | 0.02                   | -                     | 14.64      |

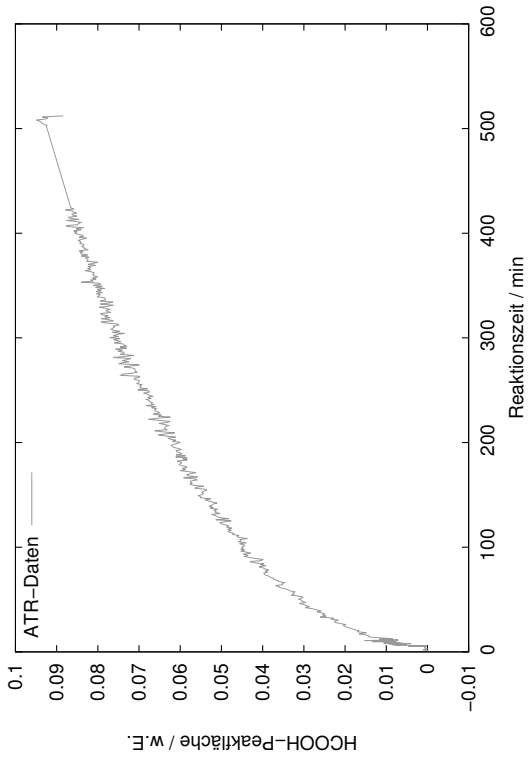
Anfangskonzentration an Wasser: 0.018  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

Rohdaten des Versuchs VA003



ATR-Daten



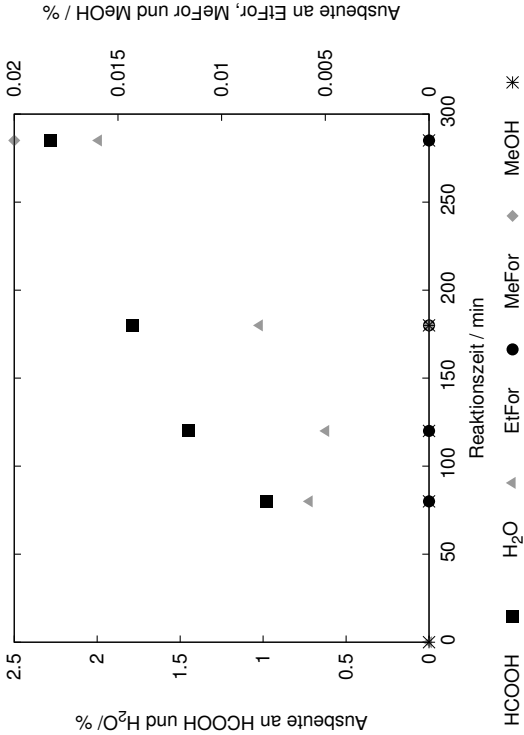
Kalibrationsdaten erst ab VA010 gültig.

| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | —                      | —                      | 0                               | —                      | 0                     | 0          |
| 30         | —                      | 0                      | —                               | —                      | 0                     | —          |
| 60         | 1.22                   | 0.00                   | 5.27                            | —                      | 0                     | 6.49       |
| 120        | 1.31                   | 0.01                   | 14.20                           | 0.00                   | 0                     | 15.53      |
| 180        | 1.55                   | 0.03                   | 7.79                            | 0.00                   | 0                     | 9.36       |
| 240        | 1.54                   | 0.06                   | 5.13                            | 0.01                   | 0                     | 6.73       |
| 300        | 1.47                   | 0.06                   | 10.17                           | 0.01                   | 0                     | 11.71      |
| 360        | 1.68                   | 0.10                   | 6.88                            | 0.00                   | 0                     | 8.66       |
| 420        | 1.70                   | 0.13                   | 5.62                            | 0.01                   | 0                     | 7.46       |
| 480        | 1.64                   | 0.10                   | 10.19                           | 0.01                   | 0                     | 11.93      |

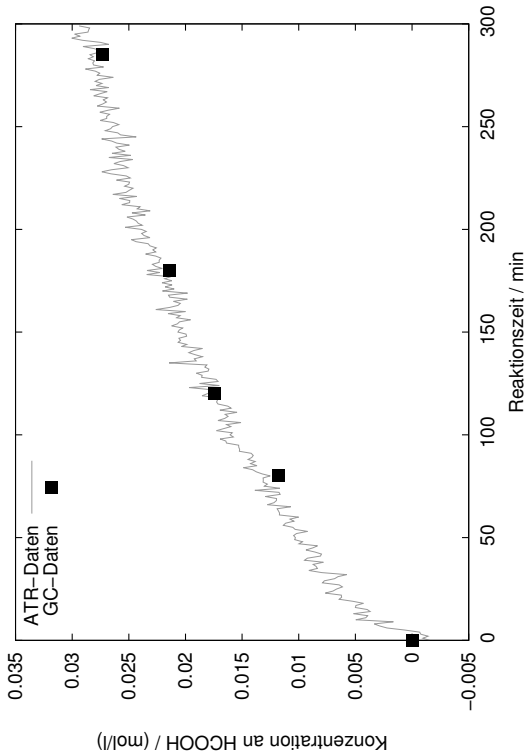
Anfangskonzentration an Wasser: 0.018  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gasmessung: S<sub>CO</sub> = 2.56 %, kein Methan detektiert.

Rohdaten des Versuchs VA010



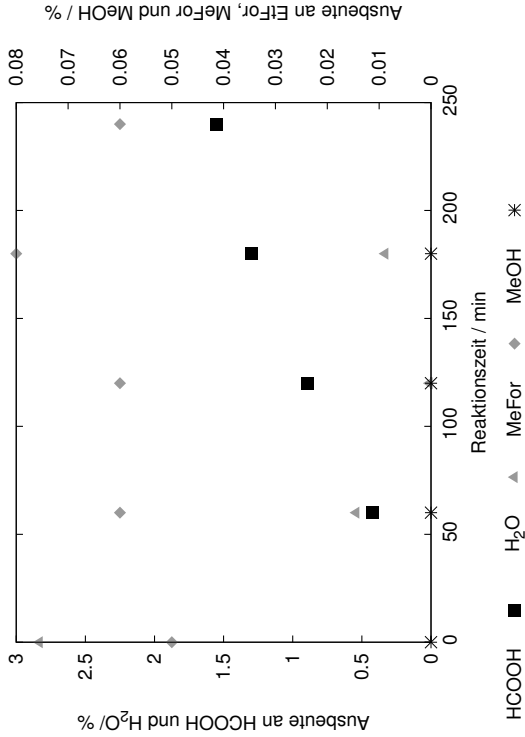
ATR-Daten



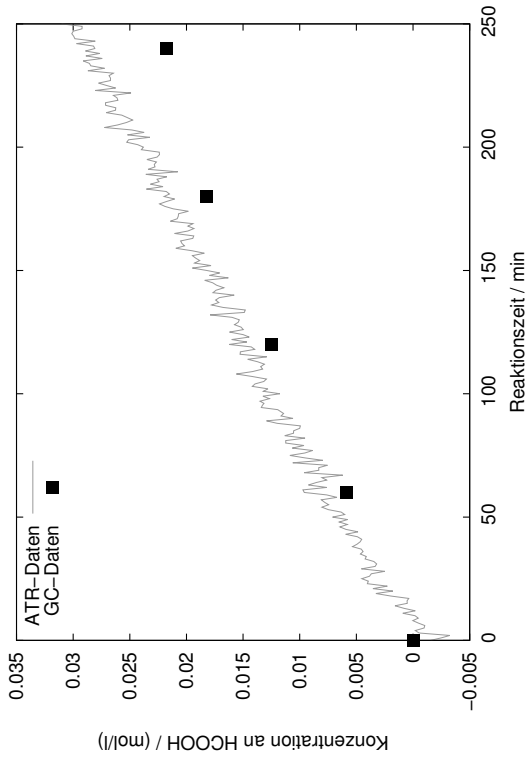
| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}} / \%$ | $Y_{\text{EtFor}} / \%$ | $Y_{\text{H}_2\text{O}} / \%$ | $Y_{\text{MeFor}} / \%$ | $Y_{\text{MeOH}} / \%$ | Umsatz / % |
|------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|------------------------|------------|
| 0          | -                       | -                       | 0                             | -                       | 0.00                   | 0.00       |
| 80         | 0.98                    | 0                       | 0.72                          | -                       | 0.00                   | 1.70       |
| 120        | 1.45                    | 0                       | 0.62                          | -                       | 0.00                   | 2.07       |
| 180        | 1.79                    | 0                       | 1.02                          | 0.00                    | 0.00                   | 2.81       |
| 285        | 2.28                    | 0.00                    | 1.99                          | 0.02                    | 0.00                   | 4.30       |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.013 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

Rohdaten des Versuchs VA011



ATR-Daten



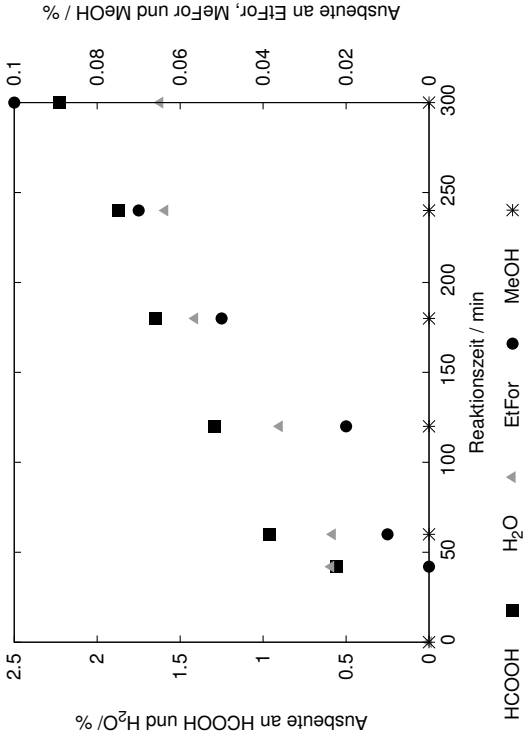
| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | —                      | —                      | 2.83                         | 0.05                   | 0.00                  | 2.88       |
| 60         | 0.42                   | —                      | 0.54                         | 0.06                   | 0.00                  | 1.02       |
| 120        | 0.89                   | —                      | 0.01                         | 0.06                   | 0.00                  | 0.96       |
| 180        | 1.30                   | —                      | 0.33                         | 0.08                   | 0.00                  | 1.71       |
| 240        | 1.55                   | —                      | —                            | 0.06                   | —                     | 1.62       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.014  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

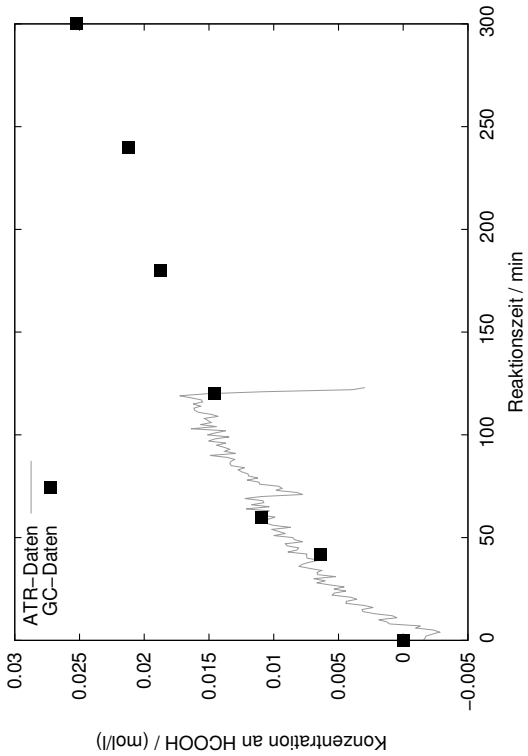
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.



Rohdaten des Versuchs VA012



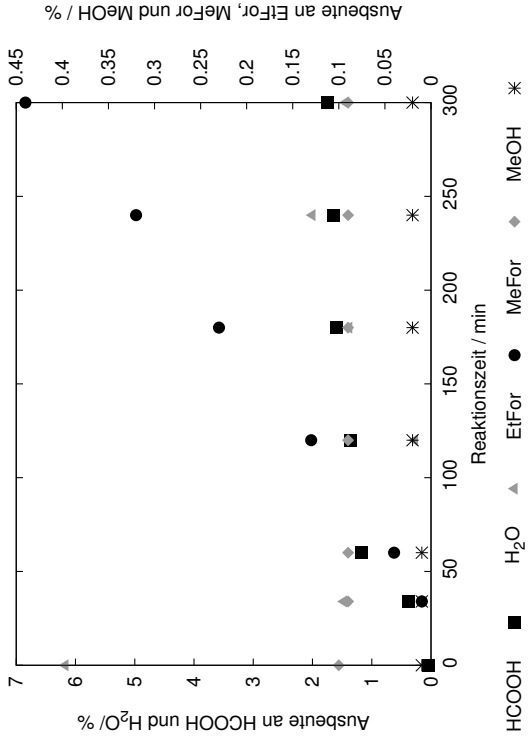
ATR-Daten



| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | –                      | –                      | 0                            | –                      | 0                     | 0          |
| 42         | 0.56                   | 0.00                   | 0.59                         | –                      | –                     | 1.15       |
| 60         | 0.96                   | 0.01                   | 0.58                         | –                      | 0.00                  | 1.55       |
| 120        | 1.29                   | 0.02                   | 0.90                         | –                      | 0.00                  | 2.21       |
| 180        | 1.65                   | 0.05                   | 1.41                         | –                      | 0.00                  | 3.11       |
| 240        | 1.87                   | 0.07                   | 1.59                         | –                      | 0.00                  | 3.54       |
| 300        | 2.23                   | 0.10                   | 1.62                         | –                      | 0.00                  | 3.95       |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.015  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

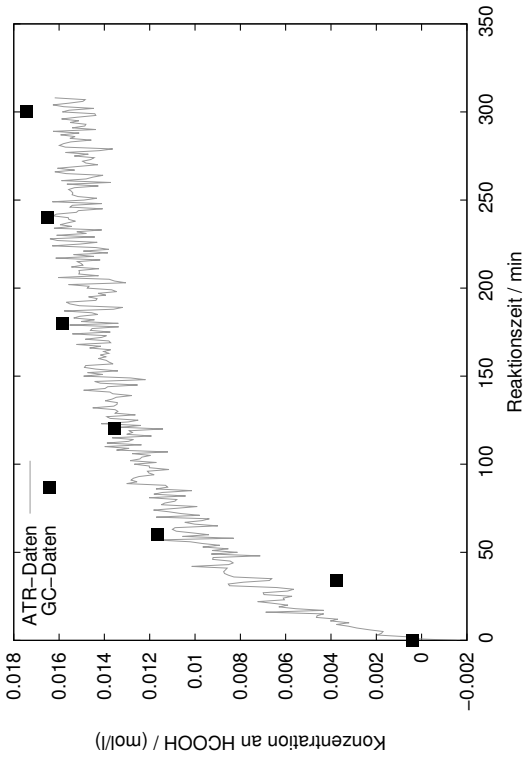
Rohdaten des Versuchs VA013



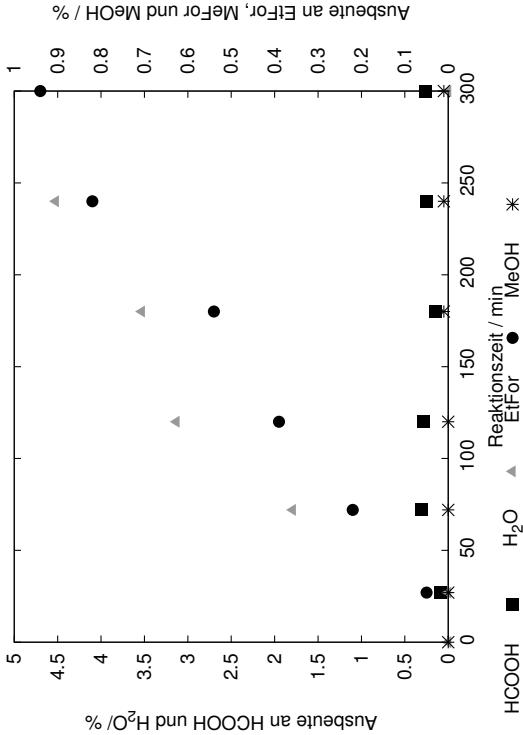
| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | 0.04                   | –                      | 6.17                         | 0.10                   | 0.01                  | 6.31       |
| 34         | 0.38                   | 0.01                   | 1.47                         | 0.09                   | 0.01                  | 1.97       |
| 60         | 1.17                   | 0.04                   | –                            | 0.09                   | 0.01                  | 1.18       |
| 120        | 1.36                   | 0.13                   | 0.27                         | 0.09                   | 0.02                  | 1.86       |
| 180        | 1.59                   | 0.23                   | 1.38                         | 0.09                   | 0.02                  | 3.31       |
| 240        | 1.65                   | 0.32                   | 2.00                         | 0.09                   | 0.02                  | 4.07       |
| 300        | 1.74                   | 0.44                   | 1.44                         | 0.09                   | 0.02                  | 3.74       |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.029 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

ATR-Daten



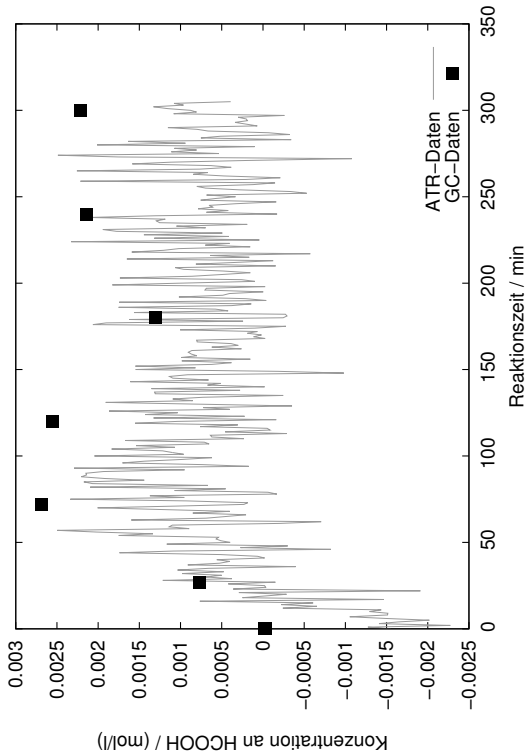
Rohdaten des Versuchs VA014



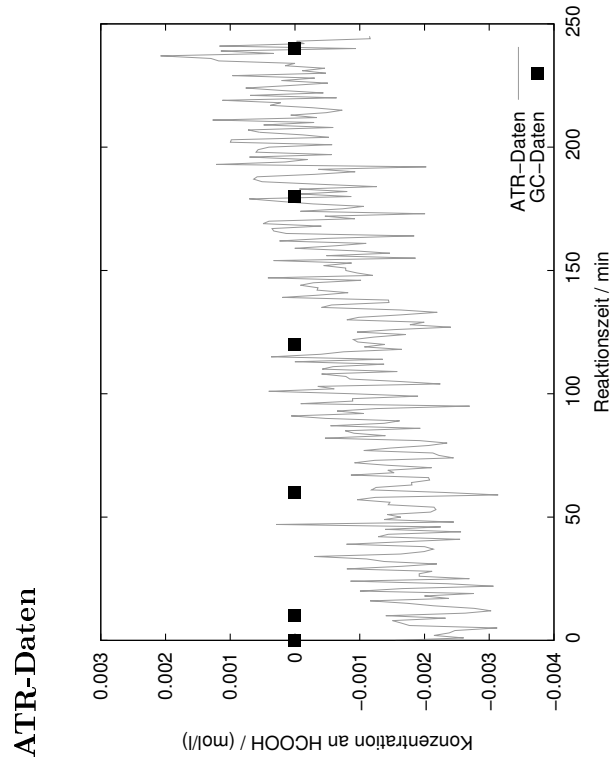
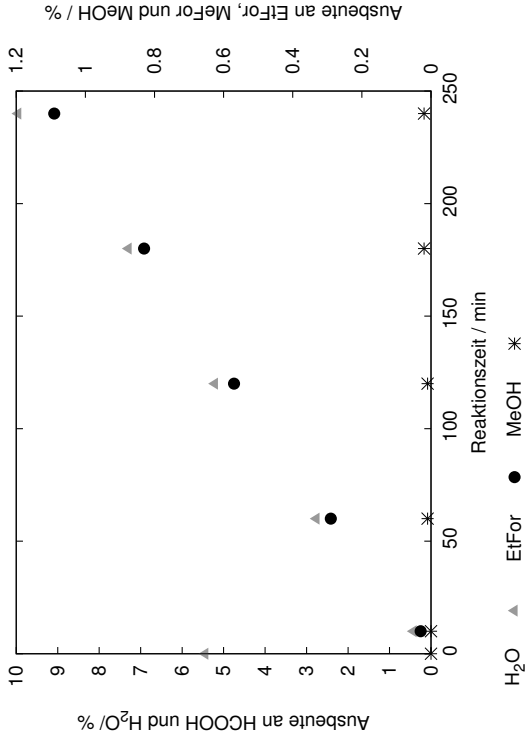
| Zeit / min | $Y_{\text{HCOOH}}$ / % | $Y_{\text{EtFor}}$ / % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ / % | $Y_{\text{MeFor}}$ / % | $Y_{\text{MeOH}}$ / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | –                      | –                      | 0                            | –                      | 0.01                  | 0.01       |
| 27         | 0.09                   | 0.05                   | 78.35                        | –                      | 0.01                  | 78.50      |
| 72         | 0.31                   | 0.22                   | 1.79                         | –                      | 0.02                  | 2.33       |
| 120        | 0.29                   | 0.39                   | 3.13                         | –                      | 0.02                  | 3.82       |
| 180        | 0.15                   | 0.54                   | 3.53                         | –                      | 0.02                  | 4.23       |
| 240        | 0.25                   | 0.82                   | 4.52                         | –                      | 0.02                  | 5.60       |
| 300        | 0.26                   | 0.94                   | 151.93                       | –                      | 0.02                  | 153.15     |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.021  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

ATR-Daten



Rohdaten des Versuchs VA015



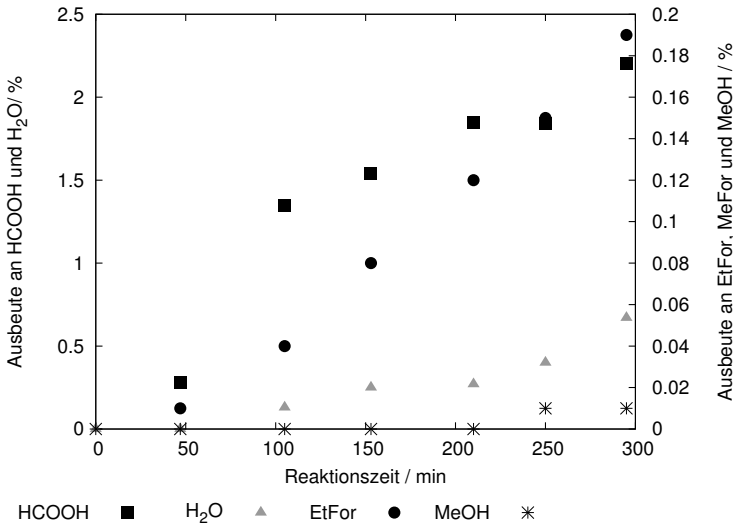
Rohdaten des Versuchs VA016

Versuch abgebrochen, da ATR-IR-Sondenadapter undicht.

| Zeit / min | Y <sub>HCOOH</sub> / % | Y <sub>EtFor</sub> / % | Y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / % | Y <sub>MeFor</sub> / % | Y <sub>MeOH</sub> / % | Umsatz / % |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| 0          | —                      | —                      | 5.44                            | —                      | 0.00                  | 5.43       |
| 10         | —                      | 0.03                   | 0.42                            | —                      | 0.00                  | 0.45       |
| 60         | —                      | 0.29                   | 2.76                            | —                      | 0.01                  | 3.04       |
| 120        | —                      | 0.57                   | 5.21                            | —                      | 0.01                  | 5.79       |
| 180        | —                      | 0.83                   | 7.29                            | —                      | 0.02                  | 8.13       |
| 240        | —                      | 1.09                   | 9.95                            | —                      | 0.02                  | 11.05      |

Anfangskonzentration an Wasser: 0.022  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

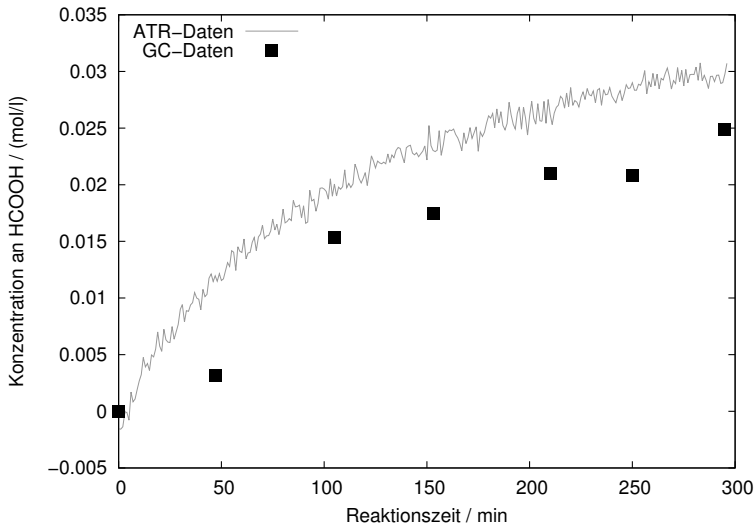
Rohdaten des Versuchs VA017



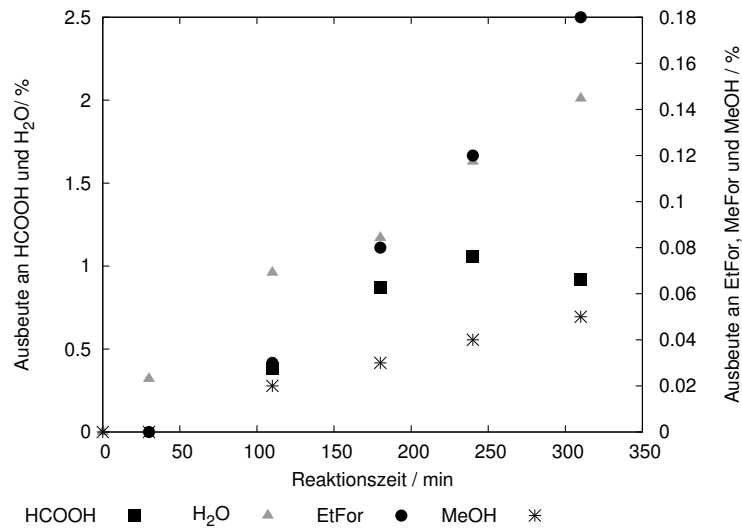
| Zeit<br>/ min | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{EtFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeOH}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|
| 0             | –                         | –                         | 0                               | –                         | 0                        | –             |
| 47            | 0.28                      | 0.01                      | 0                               | –                         | 0.00                     | 0.28          |
| 105           | 1.35                      | 0.04                      | 0.13                            | –                         | 0.00                     | 1.53          |
| 153           | 1.54                      | 0.08                      | 0.25                            | –                         | 0.00                     | 1.87          |
| 210           | 1.85                      | 0.12                      | 0.27                            | –                         | 0.00                     | 2.24          |
| 250           | 1.84                      | 0.15                      | 0.40                            | –                         | 0.01                     | 2.38          |
| 295           | 2.20                      | 0.19                      | 0.67                            | –                         | 0.01                     | 3.06          |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.015 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert,  $S_{\text{CH}_4} = 11.39\%$ .

ATR-Daten



# Rohdaten des Versuchs VA018

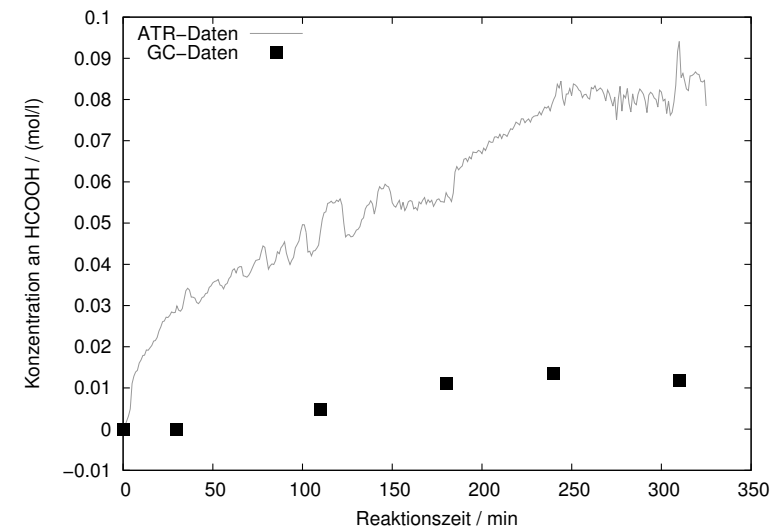


| Zeit<br>/ min | $Y_{\text{HCOOH}}$<br>/ % | $Y_{\text{EtFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{H}_2\text{O}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeFor}}$<br>/ % | $Y_{\text{MeOH}}$<br>/ % | Umsatz<br>/ % |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|
| 0             | –                         | –                         | 0                               | –                         | 0                        | –             |
| 30            | –                         | 0                         | 0.32                            | –                         | 0.00                     | 0.32          |
| 110           | 0.38                      | 0.03                      | 0.96                            | –                         | 0.02                     | 1.39          |
| 180           | 0.87                      | 0.08                      | 1.17                            | –                         | 0.03                     | 2.15          |
| 240           | 1.06                      | 0.12                      | 1.63                            | –                         | 0.04                     | 2.85          |
| 310           | 0.92                      | 0.18                      | 2.01                            | –                         | 0.05                     | 3.16          |

Anfangskonzentration an Wasser:  $0.024 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gasmessung: Kein Kohlenmonoxid detektiert, kein Methan detektiert.

## ATR-Daten



---

## Lebenslauf

### Angaben zur Person

Name | Christoph Ehnes (geb. Wilke)

### Akademische Bildung

|             |  |
|-------------|--|
| bis 07/2016 | <b>Doktorand</b><br>Technische Universität Darmstadt<br>Abschluss: <b>Doktor-Ingenieur</b><br>Thema der Promotion:<br><i>Heterogen katalysierte Hydrierung von <math>CO_2</math> zu Ameisensäure</i>                                   |
| bis 02/2011 | <b>Studium der Chemie</b><br>Technische Universität Darmstadt<br>Abschluss: <b>Diplom-Ingenieur</b><br>Thema der Diplomarbeit:<br><i>Untersuchungen zur Kinetik und Desaktivierung der Hydrierung von <math>\pm</math>-Citronellal</i> |

### Schulbildung

| **Hochschulreife**

---

Ort, Datum

---

Unterschrift

---

## Erklärung

Christoph Ehnes  
Eichenweg 4  
36115 Hilders

ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift



---

## Erklärung

Christoph Ehnes  
Eichenweg 4  
36115 Hilders

ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift